N° d'ordre : 110

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Titre de Docteur-Ingénieur

Par

Jacques PLAZANET
Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. B.
Licencié ès Sciences Physiques

1re Thèse - Recherches sur les composés organosiliciés aminés.

2me Thèse - Les complexes donneur-accepteur des halogénures de la colonne IV.

Soutenues le 10 Juin 1965, devant la Commission d'Examen

M. R. CALAS, Doyen . . . . . PRÉSIDENT

M. H. NORMANT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

M. J. VALADE, Professeur . . . . . EXAMINATEURS

M. J. LASCOMBE, Professeur . . . . . .

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

E R R A T A

Introduction 5è ligne : oxygénées au lieu de oxygées
p. 20 3è équation chimique lire : 4LiCl et non 4Li
p. 21 14è ligne rayons γ
12è ligne Whitmore et non Withmore

p. 23 traits de liaisons dans la formule : $RSi\begin{matrix}Cl \\ \\ (OR')_2\end{matrix}$

p. 35 double flèche $NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$

p. 39 13è ligne, double flèche à l'équation (I)
p. 40 1è ligne, traits de liaison $\equiv Si\ NH\ Si \equiv$
p. 47 21è ligne, refroidie et non refroidi
p. 54 5è ligne , lire $Eb_{0,4} = 158\text{-}160°$

p. 55 dernière ligne , lire $(nC_4H_9)_2\overset{NH_2}{Si} - NH\ Si(C_4H_9)_2\ NH\ \overset{NH_2}{Si}\ (C_4H_9)_2$

p. 72 $(-NH_3)_4$ sur la flèche inclinée

p. 78 14è ligne, donneur-accepteur
p. 80 16è ligne, délocalisé
p. 81 ajouter référence (84) au bas de la page (dernière ligne)
p. 98 1è ligne, $R_2Si(NH_2)_2$

p.125 8è ligne, lire $\{(CH_3)_3Si\}_2O$ et non $(CH_3)_{3\ 2}Si_2O$

p.130 14è ligne, Eb_{25} jusqu'à 103°

p.131 13è ligne, Eb_{28} jusqu'à 96°

p.133 P.E. 112 G Prisme en KBr ; Réseau 80t/mm.
p.136 avant dernier paragraphe appareil Beckmann, dernier paragraphe appareil Perkin

Bibliographie

(3) BUTTERWORTHS
(14) WHITMORE
(26) IZVEST
(54)(56)(69)(70)(71) lire J.Chem.Soc et non J.amer.Chem.Soc.
(82) LAURANSAN et non LAURESAN
(101) R. CALAS, N. DUFFAU, J. DUPIN et J. VERGNOLLE .....
(107) WARRICK

N° d'ordre : 110

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Titre de Docteur-Ingénieur

Par

Jacques PLAZANET

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. B.

Licencié ès Sciences Physiques

1re Thèse - Recherches sur les composés organosiliciés aminés.

2me Thèse - Les complexes donneur-accepteur des halogénures de la colonne IV.

Soutenues le 10 Juin 1965, devant la Commission d'Examen

M. R. CALAS, Doyen . . . . . PRÉSIDENT

M. H. NORMANT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

M. J. VALADE, Professeur . . . . . EXAMINATEURS

M. J. LASCOMBE, Professeur . . . . . .

1965

Université
de
Bordeaux

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de Caen
M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD	Botanique
M. GENEVOIS	Chimie biologique et Phys. vég.
M. MILLOUX	Calcul infinitésimal
M. CAU	Physique expérimentale
M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Biologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

.../...

M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. ALLARD	Chimie
M. CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. LAFARGUE	Physique - C.S.U. de PAU -
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME	Botanique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de PAU -
M. HOARAU	Chimie physique
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. MARCHAND	Chimie
M. GOTTIS	Géologie dynamique
Mme TISON	Calcul des probabilités
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M. MAYER	Physique -C.S.U. de PAU-
Mle FAURE-MURET	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle LAFFITTE	Physique M.G.P.
M. ROCH	Physique
M. LOCHET	Physique
M. VALADE	Chimie organique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques

.../...

M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. CLIN	Géologie
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique M.P.C.

Maître de conférences honoraire M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

M. BONASTRE	Chimie - C.S.U. de PAU -
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Mathématiques
M. VINH MAU	Physique théorique
M. BARETS	Biologie animale
M. GROMB	Chimie - C.S.U. de PAU -
M. METTETAL	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. HARDY	Chimie
M. BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de PAU -
Mme VINH MAU	Physique théorique
M. BOUSSEAU	Physique
M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie organique
M. DUBOST	Physique - C.S.U. de PAU -
M. DUPUY	Physique - C.S.U. de PAU -
M. MENRATH	Physique
M. LEVEQUE	Géologie approfondie

Conseiller Administratif M. LLORENS

A mes parents

A ma femme

A tous les miens

A Monsieur le Doyen Raymond CALAS

Professeur de Chimie Organique à
la Faculté des Sciences de Bordeaux.

A Monsieur Jacques VALADE

Professeur de Chimie Organique à
la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Avant d'exposer les résultats obtenus, qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Doyen CALAS ma profonde gratitude pour les années passées au laboratoire de Chimie Organique et pour les encouragements et les conseils qu'il a bien voulu me prodiguer.

Toute ma reconnaissance va à Monsieur le Professeur VALADE qui a eu la charge de m'initier à la recherche et qui m'a guidé et encouragé sans relâche tout au long de ce travail.

Monsieur le Professeur NORMANT a bien voulu accepter de faire partie de mon Jury de Thèse, je l'en remercie très respectueusement.

Monsieur le Professeur LASCOMBE a toujours manifesté un vif intérêt pour les sujets développés en Chimie Organique, à lui mes très sincères remerciements pour m'avoir donné la possibilité d'utiliser les équipements de son laboratoire et avoir accepté de juger mon travail.

Je suis reconnaissant à Madame MARCHAND d'avoir guidé mes premiers pas dans le domaine de la physicochimie et apporté à mes recherches une précieuse collaboration.

Je suis très obligé à Madame VALADE de m'avoir conseillé et permis de réaliser les séparations chromatographiques

que j'ai eu à effectuer.

Je ne saurais oublier Franck METRAS et tous mes camarades de laboratoire qui m'ont apporté par leur amitié et leur enthousiasme le réconfort moral de tout travail en équipe.

Je remercie enfin la Société RHONE-POULENC dont l'aide matérielle m'a permis d'effectuer ces recherches.

Enfin, je signale que ce travail prend place dans un ensemble de recherches développées par le laboratoire de Monsieur le Professeur VALADE, dans le cadre d'un contrat avec la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

RECHERCHES SUR LES COMPOSES ORGANOSILICIES AMINES

INTRODUCTION

Les recherches développées dans le présent mémoire concernent des composés organosiliciés comportant une ou plusieurs liaisons Si-N.

De très nombreux résultats ont été acquis dans le domaine des combinaisons oxygées du silicium du fait des remarquables propriétés des silicones. Par contre, le développement de la chimie des dérivés azotés de cet élément a été moins important. Cependant, ces composés suscitent un intérêt nouveau par les propriétés de leurs produits de polycondensation dont l'utilisation pourrait compléter celle de leurs homologues oxygénés.

Notre travail a porté essentiellement sur des monomères azotés (amino et diaminosilanes non substitués à l'azote) et sur les silazanes correspondants. Nous avons envisagé successivement la synthèse et la détermination des propriétés du ou des groupes fonctionnels aminés.

Nous développons tout d'abord la méthode d'ammonolyse utilisée, et discutons la stabilité des groupements $\equiv SiNH_2$ et $=Si(NH_2)_2$.

Disposant d'un grand nombre d'aminosilanes, dont une série est nouvelle, nous avons étudié leurs propriétés à la fois sur le plan de la physicochimie (spectroscopie infrarouge) et sur celui de leur aptitude réactionnelle.

Après avoir complété les attributions des fréquences fondamentales de ces molécules, nous avons envisagé, en spectrographie infrarouge, leurs propriétés acide-base. Nous essayons de relier la mobilité des atomes d'hydrogène fonctionnels à la nature des substituants organiques liés au silicium.

Enfin, nous donnons une application nouvelle de la réactivité des composés à liaison Si-N en étudiant l'action de l'un d'eux sur des dérivés d'acides organiques.

PLAN DE L'ETUDE

Première Partie : ORGANOCHLOROSILANES

Chapitre I : Rappel des méthodes de préparation des organochlorosilanes.

Chapitre II : Préparation d'organochlorosilanes.

Deuxième Partie : AMINOSILANES

Chapitre I : Méthodes de création de la liaison Si-N.

Chapitre II : Etude de l'ammonolyse de mono et dichlorosilanes.

Troisième Partie : ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE COMPOSES A LIAISON Si-N.

Chapitre I : Attribution des fréquences infrarouges caractéristiques des aminosilanes : application à l'étude de leur stabilité.

Chapitre II : Etude des propriétés acide-base des aminosilanes.

Quatrième Partie : REACTIVITE DES AMINOSILANES

Chapitre I : Rappel des propriétés réactionnelles du groupe Si-N

Chapitre II : Etude de réactions nouvelles des aminosilanes dans le cas particulier des silazanes.

CONCLUSION.

PREMIERE PARTIE

ORGANOCHLOROSILANES

L'étude de l'ammonolyse que nous avons effectuée, a porté sur des composés chlorosiliciés du type R_2SiCl_2 et R_3SiCl. Un très grand nombre d'alkyl et d'aryl chlorosilanes R_nSiCl_{4-n} et Ar_nSiCl_{4-n} sont décrits dans la littérature consacrée à la chimie organosilicique.

Quelques-uns de ces composés, produits industriellement, sont d'accès facile. Pour les autres, on dispose au laboratoire de nombreuses méthodes de synthèse que nous allons tout d'abord rappeler.

CHAPITRE I

RAPPEL DES METHODES DE PREPARATION DES ORGANOCHLOROSILANES

Les organochlorosilanes sont préparés industriellement par action d'un dérivé halogéné organique, le plus souvent du chlorure de méthyle ou du chlorobenzène, sur du silicium porté à 350°, en présence de catalyseurs métalliques (Cu, Ag, etc...) (1) (2).

Au laboratoire, on peut envisager deux groupes de méthodes :

- soit introduction d'un groupement organique dans une molécule contenant une liaison silicium-halogène,
- soit halogénation d'une molécule organosiliciée.

I - INTRODUCTION D'UN GROUPEMENT ORGANIQUE DANS UNE MOLECULE CONTENANT UNE LIAISON SILICIUM-HALOGENE.

1°) Au moyen des réactifs organométalliques :

a) Organomagnésiens :

La liaison silicium-carbone est facilement formée par substitution du chlore lié au silicium, au moyen d'un organomagnésien (3) :

$$\equiv Si\text{-}Cl + RMgX \longrightarrow \equiv SiR + MgXCl$$

La préparation des organochlorosilanes par cette voie fait appel à l'action d'un magnésien sur le tétrachlorure de silicium ou sur des organochlorosilanes, en évitant la totale substitution des halogènes. Il est à noter que dans la plupart des cas, le dernier halogène ne réagit pas, ou difficilement, sur le magnésien, du fait de l'empêchement stérique (4) (5). La réaction est générale et permet d'obtenir théoriquement n'importe quel organochlorosilane ainsi, les vinylchlorosilanes sont préparés à partir des magnésiens vinyliques (6) (7).

A côté de ces réactions normales, il existe cependant des réactions anormales limitant la substitution : nous les envisagerons au chapitre II.

b) Organolithiens :

Les organolithiens réagissent sur les liaisons Si-Cl de la même façon que les organomagnésiens. Cependant, le degré de substitution est supérieur à celui obtenu par voie magnésienne. Par exemple :

$$SiCl_4 + 4\ C_6H_5\ Li \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + 4\ LiCl \qquad (9)$$

$$SiCl_4 + 4\ (\beta\ C_{10}H_7)\ Li \longrightarrow (\beta\ C_{10}H_7)_4Si + 4\ Li \qquad (10)$$

Les effets stériques jouent par conséquent un rôle moins important ; il est alors difficile d'arrêter la substitution en conservant des liaisons Si-Cl dans la molécule.

c) Autres composés organométalliques :

Les dérivés sodiques ou potassiques, bien qu'ayant la même réactivité que les organolithiens, ne sont utilisés que si leur

préparation est plus facile ; c'est le cas pour les dérivés des composés à hydrogène mobile, comme le diphénylméthane, l'indène et le fluorène (11).

Les autres organométalliques, organozinciques et aluminiques, présentent peu d'intérêt dans la préparation des dérivés halogénés siliciés, bien que le premier composé organosilicié, le tétraéthylsilane, ait été préparé à partir de $SiCl_4$ et du diéthylzinc à 160° (12).

2°) Addition des hydrogénohalogénosilanes aux oléfines :

Il ne s'agit pas d'une méthode spécifique de la préparation de dérivés halogénés siliciés. Elle permet, de façon générale, d'additionner une molécule Σ_3SiH sur une double ou triple liaison carbone-carbone (13). La réaction a été signalée pour la première fois en 1947 par Sommer et Withmore, dans le cas du trichlorosilane et de l'octène-1 (14). L'addition peut se faire en phase liquide ou gazeuse ; de nombreux catalyseurs sont utilisés : peroxydes, radiations ultraviolettes et rayons , bases tertiaires, métaux, etc... On obtient avec de bons rendements les produits de type $RSi\Sigma_3$. Des composés halogénés sont obtenus par cette méthode dans le cas ou Σ = halogène. On a montré que, suivant la nature des catalyseurs, interviennent des mécanismes radicalaires ou ioniques. L'addition conduit à la fixation du groupement silicié à l'extrémité de la chaine carbonée, ce qui confirme le caractère d'hydrure des hydrogénosilanes (13 à 16).

II - HALOGENATION D'UNE MOLECULE ORGANOSILICIEE.

1°) Chloration de Si-H :

a) Par les halogènes eux-mêmes :

Le remplacement de l'atome d'hydrogène d'un hydrogénosilane est directement possible par les halogènes, selon :

$$\equiv SiH + X_2 \longrightarrow \equiv SiX + HX$$

La substitution est rapide et violente. En général, on utilise comme solvants le tétrachlorure de carbone, le bromure d'éthyle, etc..., et on opère à froid. C'est la méthode la plus employée pour synthétiser les bromo et iodosilanes (17).

b) Par un agent d'halogénation :

L'action du chlorure de sulfuryle sur un triorganosilane conduit avec un excellent rendement au dérivé chloré R_3SiCl :

$$R_3SiH + SO_2Cl_2 \xrightarrow[\text{anhydre}]{ZnCl_2} R_3SiCl + SO_2 + HCl$$

La réaction a lieu sans solvant, en mélangeant progressivement les deux réactifs : la présence de chlorure de zinc anhydre comme catalyseur est nécessaire (18).

2°) Action des halogénures d'acyle sur les alcoxysilanes :

Les organochlorosilanes peuvent également être obtenus en traitant les alcoxysilanes par le chlorure d'acétyle ; on opère le plus souvent en présence de catalyseurs. Par exemple :

$$(C_2H_5)_3SiOC_2H_5 + CH_3COCl \longrightarrow (C_2H_5)_3SiCl + CH_3COOC_2H_5$$

La simplicité de la méthode est quelquefois intéressante (19 à 22).

3°) Coupure des disilanes :

La coupure d'alcoxydisilanes par le chlorure cuivrique constitue une excellente préparation de dérivés halogénés siliciés du type $RSi\overset{Cl}{\underset{(OR')_2}{}}$

$$CH_3(C_2H_5O)_2Si\text{-}Si(OC_2H_5)_2CH_3 \xrightarrow{CuCl_2} CH_3Si\overset{(OC_2H_5)_2}{Cl} \qquad (R^{dt} : 85\ \%)$$

Ces composés mixtes sont difficiles à obtenir par d'autres méthodes (23).

4°) Coupure de la liaison Si-N par les hydracides halogénés :

$$(C_2H_5)_2Si(NHC_6H_5)_2 + 4\ HI \longrightarrow (C_2H_5)_2SiI_2 + 2\ C_6H_5NH_3^+\ I^-$$

Cette méthode ne présente d'intérêt que pour la synthèse des dérivés iodés (24).

CHAPITRE II

PREPARATION D'ORGANOCHLOROSILANES

I - METHODES DE SYNTHESE UTILISEES.

Parmi les méthodes de synthèse rappelées dans le chapitre précédent, nous avons utilisé les suivantes :

1°) Action ménagée des composés organométalliques sur des dérivés halogénés du silicium.

2°) Fixation du trichlorosilane sur des doubles liaisons carbone-carbone.

3°) Chloration d'hydrogénosilanes du type R_3SiH.

1°) Action des composés organométalliques sur les liaisons Si-Cl.

Nous avons utilisé exclusivement les réactifs de Grignard et les organolithiens.

A - Préparation d'organochlorosilanes à partir de $SiCl_4$:

L'action des organomagnésiens sur le tétrachlorure de silicium peut se schématiser ainsi :

$$SiCl_4 + n\ RMgCl \longrightarrow R_nSiCl_{4-n} + n\ MgCl_2 \qquad (I)$$

$$0 < n < 4$$

La répartition des différents produits de substitution est variable avec chaque magnésien utilisé ; le rendement en R_2SiCl_2 est toujours faible (inférieur à 40 %), même en utilisant des quantités de réactifs en proportions favorables à la formation de ce dérivé.

Nous avons fait, ou confirmons, les remarques suivantes sur les facteurs qui interviennent dans la réaction (I) :

a) L'ordre d'addition des réactifs a une influence sur le degré de substitution des atomes d'halogène liés au silicium. Pour obtenir un composé du type R_2SiCl_2, le magnésien doit être versé sur le tétrachlorure de silicium.

b) La température : La réaction étant exothermique, il est nécessaire de refroidir le milieu réactionnel, ce qui a pour conséquence de limiter l'avancement de la substitution ; en effet, chaque nouvelle substitution nécessite toujours davantage d'énergie que la précédente.

c) La concentration : La dilution des réactifs, diminuant la probabilité de rencontre des molécules, limite également le degré de substitution, et favorise la formation de chlorosilanes mono ou disubstitués. Pour obtenir des composés R_2SiCl_2, nous avons en général utilisé des quantités de réactifs dans un rapport $\frac{RMgX}{SiCl_4}$ légèrement supérieur à 2. Cette valeur de la concentration n'est pas absolument constante pendant le temps de l'addition : on ne peut éviter des concentrations locales en réactif de Grignard bien supérieures à la valeur fixée. L'agitation a donc un rôle fondamental sur la nature des produits obtenus.

d) Des échanges d'halogènes peuvent intervenir entre l'halogène de l'organomagnésien et ceux de l'halogénure de silicium utilisé. Si ces échanges sont commodes pour la préparation de bromo ou iodosilanes à partir des fluorosilanes (25 bis), ils entraînent dans certains cas des réactions parasites. R. N. Lewis a obtenu par action du bromure d'éthylmagnésium sur le diméthyldichlorosilane le mélange complexe de produits, suivant l'équation :

$$3\ (CH_3)_2SiCl_2 + 4\ C_2H_5MgBr \longrightarrow (C_2H_5)_2Si(CH_3)_2 + (CH_3)_2(C_2H_5)SiCl + (CH_3)_2(C_2H_5)SiBr \qquad (25)$$

Le même phénomène a été observé lors de l'action du bromure d'α-naphtylmagnésium sur le diméthyldichlorosilane (26), et du bromure de butylmagnésium sur le diméthylchlorosilane (27).

L'action des bromures d'alkylmagnésium sur le tétrachlorure de silicium peut ainsi conduire à des mélanges de chloro et bromosilanes, pratiquement inséparables par distillation ; nous n'avons pu obtenir de diéthyldichlorosilane pur par action du tétrachlorure de silicium sur le bromure d'éthylmagnésium.

e) La nature du magnésien : Nous rappellerons que l'effet stérique joue un rôle important sur le nombre de groupements que l'on peut introduire sur l'atome de silicium.

Le ditertiobutyldichlorosilane ne peut être obtenu par réaction entre $SiCl_4$ et le chlorure de tertiobutylmagnésium. Même avec le tertiobutyllithium, la réaction nécessite un chauffage à 70° (28) L'action du bromure de cyclohexylmagnésium sur le phényltrichlorosilane ne conduit pas à la trisubstitution (29). Deux groupements cyclohexyles sont normalement introduits, selon l'équation :

$$(C_6H_5)SiCl_3 + 2\,(C_6H_{11})MgBr \longrightarrow C_6H_5(C_6H_{11})_2SiCl + MgBr_2 + MgCl_2$$

A la température à laquelle les auteurs ont opéré (170°) une quatrième substitution étant stériquement impossible, un phénomène de réduction a lieu, le magnésien, par intervention d'un de ses hydrogènes, réduit Si-Cl en SiH avec formation simultanée de cyclohexène :

$$(C_6H_5)\,(C_6H_{11})_2SiCl + C_6H_{11}MgBr \longrightarrow C_6H_5(C_6H_{11})_2SiH + C_6H_{10} + (MgClBr)$$

D'autre part, MM. Valade et Métras ont montré qu'une réaction anormale par voie magnésienne entrainant la formation de Si-H pouvait aussi avoir lieu dans les conditions courantes de température et dilution (30). Ils l'ont observée lors de l'action de certains dérivés organomagnésiens (chlorures de cyclohexyle, cyclopentyle, isopropyle, et butyle secondaire) sur $SiCl_4$: les produits de la réaction anormale sont du type R_2SiHCl.

B - Préparation d'organomonohydrogénochlorosilanes à partir de $HSiCl_3$.

Le trichlorosilane, malgré sa très grande réactivité, permet la préparation de composés comportant encore un ou deux atomes de chlore dans la mesure ou le réactif organométallique est en défaut convenablement calculé. Nous avons préparé par cette voie le diphénylchlorosilane à l'aide du phényllithium et le diisopropylchlorosilane à l'aide du chlorure d'isopropylmagnésium. Ce dernier composé avait été signalé par des auteurs américains sans qu'ils l'aient isolé et par-

faitement caractérisé (31). Nous avons relevé à ce propos une erreur dans leurs résultats en ce qui concerne le silanol et le siloxane qui en dérivent. Nous avons repris l'ensemble de ces travaux, caractérisant sans ambiguité chacun des composés obtenus après purification. Une étude en spectrographie infrarouge renforce nos conclusions.

2°) Fixation du trichlorosilane sur les oléfines :

Nous avons fixé le trichlorosilane sur trois oléfines : cyclohexène, cyclopentène et hexène 1, par exemple :

$$HSiCl_3 + H_2C = CH\text{-}(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow{U.V.} Cl_3Si(CH_2)_5CH_3$$

L'obtention du cyclohexyl- et du n hexyl-trichlorosilane nous a facilité l'accès aux produits dichlorés correspondants, en évitant la première substitution sur le tétrachlorure de silicium.

3°) Chloration de trialkylsilanes :

Cette méthode nous a permis de préparer des produits du type R_3SiCl pour R = C_2H_5, n C_3H_7 et n C_4H_9. La chloration du diisopropylmonochlorosilane nous a donné, avec un rendement de 60 %, le diisopropyldichlorosilane, pratiquement impossible à obtenir par voie magnésienne.

II - PARTIE EXPERIMENTALE.

1°) Préparation des alkyltrichlorosilanes :

Nous donnons ci-dessous le mode opératoire utilisé pour ce type de manipulation :

Dans un ballon à col court de 1000 cm^3 on place 0,5 mole d'oléfine et 4 moles (540 g) de trichlorosilane fraichement distillé (huit fois la quantité théorique). Le ballon est surmonté d'un réfrigérant ascendant, relié à deux colonnes desséchantes ; la dernière est en communication avec la tubulure d'un entonnoir plongeant dans une solution de soude afin d'absorber les vapeurs de trichlorosilane. Le reflux du mélange est assuré en plaçant à distance convenable du ballon un brûleur à vapeur de mercure Philips HPK 125 ; après quarante-huit heures d'irradiation, le trichlorosilane en excès est distillé à partir du ballon de la réaction. Le liquide restant est transvasé dans un appareil à distiller ; après élimination des têtes, la majeure partie du produit constitue l'alkyltrichlorosilane cherché. Les caractéristiques des différents composés obtenus par cette méthode sont rassemblées dans le Tableau I.

Composés	Eb mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}	RM calc.	RM Tr.	Cl % calc.	Cl % Tr.	Ref.
$(C_5H_9)SiCl_3$	106° /60	1,4695	1,2472	45,56	45,51	52,33	52,2	(56)
$(C_6H_{11})SiCl_3$	100° /25	1,4899	1,2220	51,19	51,43	48,96	47,4	(56)
$(nC_6H_{13})SiCl_3$	73° /10	1,4459	1,1073	52,3	52,45	48,4	47,9	(56)

TABLEAU I

2°) Préparation des dérivés du type R_2SiCl_2 et R_2SiHCl :

A - Obtention des composés R_2SiCl_2 à partir de $SiCl_4$ par voie magnésienne :

Le tétrachlorure de silicium utilisé est un produit commercial soigneusement rectifié avant utilisation (Eb_{760} = 58°). 2,5 moles de chlorure d'alkylmagnésium, obtenues à partir de 2,5 moles de magnésium en tournures, sont ajoutées lentement, en solution dans 600 cm^3 d'éther, au moyen d'une ampoule à brome, à 1 mole de tétrachlorure de silicium (170 g) diluée dans son volume d'éther anhydre, placée dans un ballon de Grignard de trois litres à trois tubulures, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, l'ensemble étant protégé de l'humidité. Une réaction lente se produit avec prise en masse du milieu réactionnel par suite de l'apparition de l'abondant précipité de chlorure de magnésium. Le mélange est porté au reflux pendant trois heures. Après refroidissement, la masse solide est rapidement essorée et lavée abondamment à l'éther anhydre. Les phases liquides sont réunies. Après avoir chassé l'éther et le tétrachlorure de silicium en excès, une distillation permet de récupérer le chlorosilane attendu. Les caractéristiques des différents produits obtenus figurent dans le Tableau II.

COMPOSES	Eb. mmHg	n_d^{20}	d_4^{20}	RM		R^{dt}	% C.		Réf.
				Cal.	Obs.	$SiCl_4$	Cal.	Obs.	
$(nC_3H_7)_2SiCl_2$	83°/25	1,4376	1,0297	48,0	47,2	20 %	38,3	37,2	(48)
$(iC_3H_7)_2SiCl_2$	66-67°/ 27	1,4450	1,0284	48,06	47,97		38,3	35,9	(49)
$(iC_3H_7)_2SiHCl$	52°/35	1,4294	0,8776	44,06	44,09	48 %	23,5	23,1	(4)
$(nC_4H_9)_2SiCl_2$	104°/23	1,4430	0,9873	57,32	57,19	22 %	33,3	31,6	(51)
$(secC_4H_9)_2SiCl_2$	105°/25	1,4457	0,990	57,32	57,33		33,3	33,1	(52)
$(nC_6H_{13})_2SiCl_2$	104°/1,2	1,4470	0,9616	75,84	74,74	25 %	26,4	25,2	(53)
$(C_6H_{11})_2SiCl_2$	124°/2	1,5030	1,0921	71,58	71,73	20 %	26,7	24,1	(54)
$(C_6H_5CH_2)_2SiCl_2$	158°/4	F = 37				38 %	25,2	24,1	(55)

TABLEAU II

B - Obtention des composés R_2SiHCl à partir du trichlorosilane :

Le trichlorosilane est un produit commercial soigneusement rectifié avant utilisation (Eb_{760} = 32°). Un mode opératoire identique à celui décrit précédemment pour $SiCl_4$ nous a conduit au diisopropylhydrogénochlorosilane.

Une molécule de phényllithium préparée selon la méthode habituelle (32), est versée lentement par une ampoule à brome sur 202,5 g de trichlorosilane (trois fois la quantité théorique). Le trichlorosilane, dilué dans 500 cm^3 d'éther anhydre, est placé dans un ballon de Grignard de trois litres à trois tubulures, refroidi par un mélange de glace et de sel à -10°, et équipé d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, l'ensemble étant protégé de l'humidité. Une réaction vive se produit avec prise en masse du milieu réactionnel. Après addition du phényllithium, le mélange est chauffé deux heures au reflux. Le précipité est essoré, lavé à l'éther, et les phases liquides réunies. Le trichlorosilane et l'éther sont chassés sous vide. Les dérivés chlorés attendus sont séparés du mélange obtenu par distillation fractionnée.

3°) Préparation des chlorosilanes R_3SiCl :

Nous avons effectué la chloration des composés R_3SiH par le chlorure de sulfuryle, selon le mode opératoire suivant :

150 g de tributylsilane (0,75 mole) et 4 à 5 g de chlorure de zinc anhydre sont placés dans un ballon de Grignard d'un litre, muni d'une agitation mécanique. Par une ampoule à brome, on verse lentement 270 g (2 moles) de chlorure de sulfuryle ; on utilise

SO_2Cl_2 dans la proportion de 2,5 moles par mole de $(C_4H_9)_3SiH$. Au début de la manipulation, on verse quelques gouttes de chlorure de sulfuryle, puis on chauffe le tributylsilane vers 70° (point d'ébullition du chlorure de sulfuryle). Le démarrage de la réaction s'accompagne d'un dégagement d'anhydride sulfureux et de gaz chlorhydrique. On arrête le chauffage, et on maintient une addition lente de chlorure de sulfuryle. L'addition terminée, on chauffe le mélange trois heures au reflux. L'excès de chlorure de sulfuryle est distillé. Après élimination des produits de têtes, on obtient 116 g de tributylchlorosilane.

En suivant un mode de préparation identique, nous avons obtenu les chlorosilanes dont les constantes sont présentées dans le Tableau III.

Composés	Eb_{mmHg}	n_D^{20}	d_4^{20}	Rendement	Ref
$(C_2H_5)_3SiCl$	$145^\circ/760$	1,4311	0,897	85 %	(63
$(nC_3H_7)_3SiCl$	$100^\circ/25$	1,4420	0,886	90 %	(64
$(nC_4H_9)_3SiCl$	$143^\circ/30$	1,4478	0,878	70 %	(65
$(C_6H_5)_3SiCl$	$185^\circ/3$	F = 94°		80 %	(66

TABLEAU III

DEUXIEME PARTIE

AMINOSILANES

Avant de développer l'étude des réactions d'ammonolyse des chlorosilanes, il faut souligner l'analogie des deux réactifs à l'état liquide : l'eau et l'ammoniac.

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$NH_3 + NH_3 \qquad NH_4^+ + NH_2^-$$

L'hydrolyse des mono et dichlorosilanes conduit aux silanols et silanediols ; de même, l'ammonolyse de ces dérivés chlorés donne des amino et diaminosilanes. Comparés aux diaminosilanes, les composés dihydroxylés, bien qu'instables, sont faciles à obtenir, et un grand nombre d'entre eux sont connus.

Nous envisagerons la synthèse de quelques amino et diaminosilanes et l'étude de leur stabilité.

CHAPITRE I

METHODES DE CREATION DE LA LIAISON Si-N

Les composés possédant la fonction $Si-NH_2$ sont couramment appelés silazines ou silylamines. Cette terminologie devient inapplicable quand deux groupements NH_2 sont liés à l'atome de silicium. Nous avons choisi le terme d'aminosilane pour caractériser l'ensemble $SiNH_2$. Lorsque deux groupes NH_2 seront fixés au silicium, le composé sera appelé un diaminosilane. La substitution d'un atome d'hydrogène d'un aminosilane par un reste organique donnera naissance à un N-alkyl ou aryl aminosilane de structure $\equiv Si - NH - R$ ou Ar.

Nous garderons l'appellation silazane pour un produit de structure $\equiv Si - NH - Si \equiv$.

L'ammonolyse des chlorosilanes est la principale méthode permettant d'établir la liaison Si-N (33). Cependant, nous rappellerons quelques autres procédés de moindre importance.

La transformation de Si-H en $Si-NH_2$ nécessite l'emploi d'un agent fortement nucléophile, tel que l'ion amidure NH_2^-. Ainsi, le triéthylsilane réagit avec les métaux alcalins en présence d'ammoniac liquide, pour donner du triéthylaminosilane et de l'hexaéthylsilazane (34) :

$$(C_2H_5)_3SiH \xrightarrow{Li + NH_3} (C_2H_5)_3SiNH_2 + \left[(C_2H_5)_3Si\right]_2 NH$$

Cette réaction a lieu également avec les dérivés sodés ou lithiés des amines primaires ou secondaires (35) :

$$(C_6H_5)_3SiH \xrightarrow{Li\ NH\ R} (C_6H_5)_3Si\ NHR$$

Les dérivés siliciés du type Ar_3SiLi réagissent aussi avec les amines carbonées pour donner naissance à un aminosilane (Il semble alors qu'il se produit une métallation de l'amine par le dérivé silylmétallique, la réaction se poursuivant comme dans le cas précédent.

AMMONOLYSE DES CHLOROSILANES.

1°) Ammonolyse par les dérivés métalliques des amines :

L'action des dérivés métalliques des amines sur les mono et poly-chlorosilanes entraine la formation de la liaison Si-N. Nous pouvons schématiser cette réaction par l'équation suivante :

$$\equiv Si\text{-}Cl + M\ NR_2 \longrightarrow \equiv Si\text{-}NR_2 + M - Cl$$

M = Li, Na, K.

R = Groupement carboné ou silicié.

Cette réaction a l'avantage d'éviter la formation d'acide chlorhydrique qui, dans certaines méthodes de préparation, élimine une partie de l'amine de départ à l'état de chlorhydrate. Développé par Wannagat et Rochow, ce procédé a permis la synthèse de composés siliciés stériquement encombrés comme la tris(triméthylsilyl)amine, ses homologues, et de nombreux composés aminosiliciés de structure

complexe (37) (38).

On peut également préparer les composés du type R_3SiNR_2 par action de dérivés magnésiens d'amines carbonées sur un chlorosilane (39) :

$$R_3Si\text{-}Cl + XMg\ N\ R_2 \longrightarrow R_3Si\text{-}NR_2 + (MgXCl)$$

En effet, ces produits sont obtenus avec de mauvais rendements à partir de l'amine elle-même.

2°) Ammonolyse par l'ammoniac et les amines :

Presque tous les composés aminosiliciés connus sont préparés par cette voie. La réaction d'ammonolyse s'écrit :

$$\equiv SiX + 2\ NH_3 \longrightarrow \equiv SiNH_2 + NH_4X$$

ou d'une manière plus formelle, en deux étapes :

$$\equiv SiX + HNH_2 \longrightarrow \equiv SiNH_2 + HX \qquad (1)$$

$$HX + NH_3 \longrightarrow NH_4X \qquad (2)$$

La réaction (1) est équilibrée : on sait en effet que le gaz chlorhydrique coupe la liaison SiN en donnant un halogénosilane (40). La précipitation de l'halogénure d'ammonium ou du sel d'amine, déplace l'équilibre et permet la transformation totale du dérivé halogéné silicié en aminosilane.

Par ailleurs, il faut signaler une réaction secondaire qui limite le rendement en aminosilane, et conduit à la formation de silazane :

$$\equiv SiNH_2 + SiX \longrightarrow \equiv SiNHSi\equiv + HX$$

$$HX + NH_3 \longrightarrow NH_4X$$

Nous verrons plus loin les difficultés que cette réaction secondaire entraine dans le cas des dichlorosiliciés.

Etant donné que d'une part, tous les hydrogènes mobiles de l'ammoniac ou des amines sont susceptibles d'être substitués, et que, d'autre part, tous les halogènes des polyhalogénosilanes sont réactifs, on doit s'attendre à obtenir simultanément par ce type de réaction un grand nombre de composés. De plus, les dérivés provenant d'une substitution incomplète des hydrogènes de la molécule d'ammoniac ou d'amine, peuvent exister à l'intérieur de chaque famille. Dans le tableau ci-dessous, nous donnons les principaux types de composés aminosiliciés que l'on pourrait attendre.

	R_3SiX	R_2SiX_2	$RSiX_3$	SiX_4
NH_3	R_3SiNH_2 $R_3SiNHSiR_3$ $(R_3Si)_3N$	$R_2Si(NH_2)_2$ + poly- condensation	$RSi(NH_2)_3$	$\left[\begin{matrix} -N- \\ \vert \\ -Si- \\ \vert \\ -N- \end{matrix} \right]_n$
$R'NH_2$	R_3SiNHR' $(R_3Si)_2NR'$	$R_2Si\begin{matrix} NHR' \\ NHR' \end{matrix}$	$RSi(NHR')_3$	$Si(NHR')_4$
R''_2NH	$R_3SiNR''_2$	$R_2Si\begin{matrix} NR''_2 \\ NR''_2 \end{matrix}$	$RSi(NR''_2)_3$	$Si(NR''_2)_4$
R_3N	Complexes	Complexes	Complexes	Complexes

TABLEAU IV

Nous n'avons envisagé pour notre part, que l'action de l'ammoniac sur les mono et dichlorosilanes.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'AMMONOLYSE DES MONO ET DICHLOROSILANES

I - AMMONOLYSE DES MONOCHLOROSILANES

La série des trialkylaminosilanes R_3SiNH_2 est connue, et l'on sait que ces composés sont stables à partir de R = C_2H_5

Le triméthylaminosilane $(CH_3)_3SiNH_2$ n'a jamais été isolé, on obtient toujours le silazane correspondant On peut supposer soit que ce dernier se forme par réaction de l'aminosilane sur le triméthylchlorosilane présent dans le milieu, soit que le triméthylaminosilane est instable à température ordinaire, et qu'une molécule d'ammoniac s'élimine à partir de deux molécules aminosiliciées

$$2\ (CH_3)_3SiNH_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3 + NH_3$$

L'instabilité relative des aminosilanes primaires et des silazanes correspondants est liée à la nature des substituants de l'atome de silicium (41). Il est intéressant de comparer l'ammonolyse des chlorosilanes (42) :

CH_3SiH_2Cl (1)

$(CH_3)_2SiHCl$ (2)

$(CH_3)_3SiCl$ (3)

On obtient successivement :

Pour (1) : $CH_3SiH_2{}_3N$ avec des traces de silazane $(CH_3)H_2SiNHSiH_2(CH_3$

Pour (2) : Un mélange de $(CH_3)_2HSiNHSiH(CH_3)_2$ et d'un peu de trisilylamine correspondante : $(CH_3)_2HSi{}_3N$.

Pour (3) : L'hexaméthylsilazane : $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$

On constate qu'en augmentant progressivement l'encombrement des groupes liés au silicium, on diminue la substitution sur l'atome d'azote. De le même façon, l'ammonolyse du triéthylchlorosilane et de ses homologues supérieurs tripropyl et tributyl, conduit aux aminosilanes primaires correspondants avec de bons rendements.

Par ailleurs, notons que la condensation des molécules d'aminosilane entre elles ressemble à la réaction de double échange entre les aminosilanes et les amines primaires carbonées (43) :

$$(C_2H_5)_3SiNH_2 + RNH_2 \xrightarrow{NH_4^+} (C_2H_5)_3SiNHR + NH_3$$

Cette réaction est fortement catalysée par les sels d'ammonium. On a avancé l'hypothèse que le chlorure d'ammonium précipité lors de l'ammonolyse des chlorosilanes "catalyserait" la condensation de l'aminosilane primaire dès sa formation (42). Lors d'une ammonolyse du triméthylchlorosilane, nous avons filtré la solution, à la fin du passage de l'ammoniac. Cependant, cette précaution ne nous a pas permis d'isoler le triméthylaminosilane $(CH_3)_3SiNH_2$.

La condensation de deux molécules de triméthylaminosilane est à rapprocher de la formation de siloxane à partir de deux molécules de triméthylsilanol, selon :

$$2\,(CH_3)_3SiOH \longrightarrow (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + H_2O$$
$$2\,(CH_3)_3SiNH_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3 + NH_3$$

Le triméthylsilanol peut être isolé. La comparaison des silanols R_3SiOH (R = C_2H_5, C_3H_7, etc...) et de la série R_3SiNH_2 (R = C_2H_5, etc ...) montre, pour un encombrement stérique égal, une stabilité plus grande des dérivés oxygénés.

Les silanediols $R_2Si(OH)_2$ sont également connus (44), et leur stabilité croît avec la taille du groupement R. Néanmoins, pour un même groupement R, elle est plus faible que celle du silanol correspondant. On peut déjà en déduire que les composés gem-diaminés que nous allons étudier plus loin, posséderont une grande instabilité.

Préparation d'aminosilanes R_3SiNH_2.

Nous avons préparé quelques trialkyl ou aryl aminosilanes. Nous avons opéré selon le mode de préparation suivant : On fait barboter un courant de gaz ammoniac sec dans une solution éthérée de dérivé halogéné. Le milieu réactionnel est refroidi par un mélange glace-sel. Après passage de l'ammoniac, on filtre le chlorure d'ammonium, on chasse l'éther et on distille l'aminosilane.

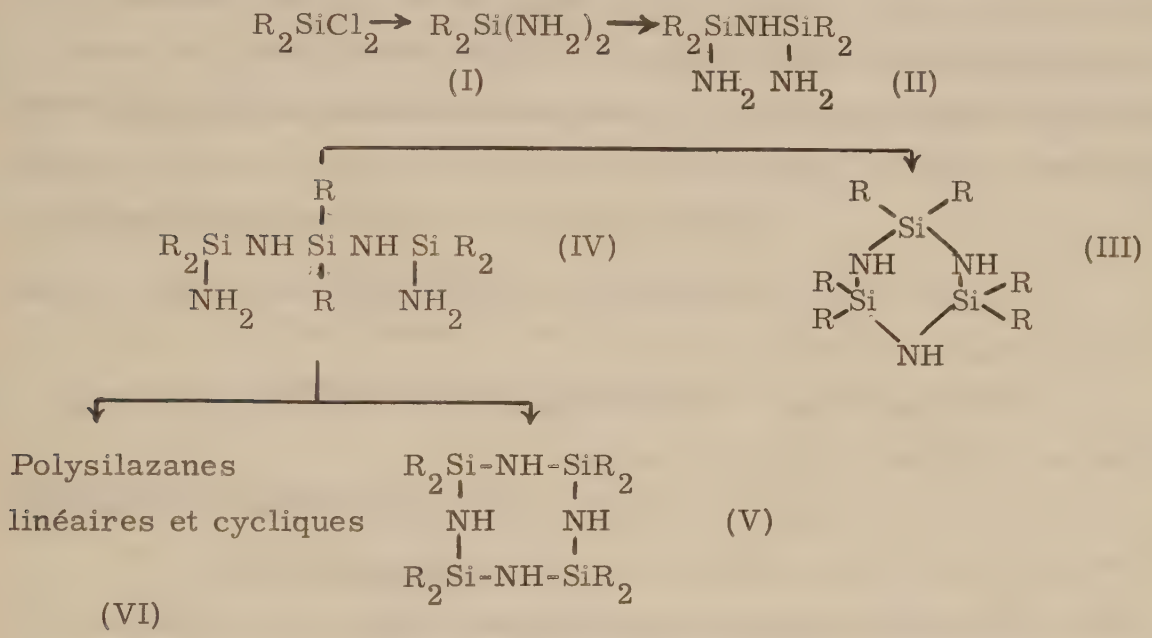
Nous avons rassemblé dans le tableau V l'ensemble des caractéristiques des composés synthétisés.

COMPOSES	Eb mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}	RM calc.	RM Tr.	R^{dt} %	Ref.
$(C_2H_5)_3SiNH_2$	135-136 /760	1,4275	0,7982	42,22	42,18	60	(59)
$(nC_3H_7)_3SiNH_2$	102° /25	1,4358	0,8039	56,12	56,24	70	(60)
$(nC_4H_9)_3SiNH_2$	80° /0,5	1,4437	0,8069	70,00	70,73	65	(61)
$(C_6H_5)_3SiNH_2$	Fusion à 60°						(62)

TABLEAU V

II - AMMONOLYSE DES DICHLOROSILANES.

Le principe de la réaction est identique à celui de l'ammonolyse des monochlorosilanes. Cependant, le problème devient ici plus complexe par suite de la présence de deux fonctions géminées. Les composés suivants peuvent apparaître :



La stabilité de ces différents composés est liée à la réactivité des groupements aminosiliciés et à la nature des groupes organiques fixés au silicium.

1°) Etude des diaminosilanes :

Des études antérieures sur les dialkylsilanediols contenant un groupe t.butyle ont montré que ces composés sont extrêmement résistants à la condensation par rapport aux homologues à substituants moins encombrants.

Cet effet stérique du groupe t.butyle a rendu possible la synthèse des premiers dialkyldiaminosilanes. Sommer et Tyler, en utilisant l'ammoniac liquide ont isolé en 1954 le ditertiobutyldiaminosilane (45). Auparavant, la préparation du ditertiobutoxydiaminosilane $(t.BuO)_2Si(NH_2)_2$ est signalée, mais il s'agit d'un composé non organosilicié (46). La présence d'un seul groupement t.butyle sur un atome de silicium a permis, par la suite, la préparation d'une variété de dialkyldiaminosilanes stables tels : t Butyl méthyl, t Butyl phényl-diaminosilane, etc... Parallelement, en 1953, Larsson et Bjellerup étudient, systématiquement, la réaction du diphényldichlorosilane avec l'ammoniac (47).

Ils effectuaient la série des essais suivants :

1) Une solution de diphényldichlorosilane dans l'éther, ajoutée à de l'ammoniac liquide.

2) Un barbotage d'ammoniac gazeux et sec dans la solution éthérée du diphényldichlorosilane à 0°.

3) Un barbotage d'ammoniac gazeux et sec dans une solution de $(C_6H_5)_2SiCl_2$ dans du tétrachlorure de carbone au reflux.

4) Un barbotage d'ammoniac gazeux dans une solution de diphényldichlorosilane dans le toluène au reflux.

Les essais 3 et 4 ont conduit les auteurs à un produit cristallin : l'hexaphénylcyclosilazane ; les essais 1 et 2 à un produit liquide libérant spontanément de l'ammoniac, et dont la teneur en azote était intermédiaire entre l'hexaphénylcyclosilazane et le tétraphényldiaminosilazane $(C_6H_5)_2\underset{\underset{NH_2}{|}}{Si} - NH - \underset{\underset{NH_2}{|}}{Si}(C_6H_5)_2$

Des travaux précédents, il ressort qu'un effet stérique suffisamment important est indispensable à la stabilité d'un

diaminosilane. De plus, l'étude du schéma de la préparation montre qu'il faut éviter, d'une part, la destruction de $R_2Si(NH_2)_2$ par réaction sur l'halogénosilane présent dans le milieu suivant :

$$R_2Si(NH_2)_2 \xrightarrow{R_2SiCl_2} \text{cyclotrisilazane + polysilazane}$$

et d'autre part, la condensation spontanée des molécules de diaminosilane sous l'influence de la température.

Pour isoler un diaminosilane thermiquement stable (groupe R convenablement choisi), il suffit au cours de sa préparation, d'inhiber la réaction secondaire entre $SiNH_2$ et SiCl. Pour cela, on pouvait modifier :

- la température.
- la concentration.
- la nature du solvant.

Etude de ces différents facteurs :

- La température :

La différence de réactivité entre Si-NH_2 et NH_3 vis-à-vis de Si-Cl nous a permis de fixer convenablement la température, de manière à ralentir la vitesse de réaction entre Si-NH_2 et Si-Cl sans pour autant empêcher celle de NH_3 sur Si-Cl. Nous avons réalisé un barbotage d'ammoniac dans une solution éthérée d'halogénosilane refroidi à -80°.

- La concentration :

La dilution des réactifs, en diminuant le nombre des rencontres entre molécules, défavorise la réaction entre le diaminosilane naissant et l'halogénosilane du milieu.

- La nature du solvant :

Nous avons peu étudié l'influence de la nature du solvant. Elle semble moins importante que les deux facteurs précédents.

Par cette méthode, nous avons préparé les diaminosilanes dont les caractéristiques figurent dans le Tableau VI. L'instabilité et la difficulté de leur obtention augmentent en même temps que diminue la taille des groupements organiques liés au silicium. Le di(n butyl)diaminosilane ne peut être conservé que quelques heures après sa préparation. L'ammonolyse du di n propyl dichlorosilane, du diéthyldichlorosilane et du méthyl phényl dichlorosilane ne nous a pas conduit au dérivé diaminé correspondant, mais à un mélange de cyclosilazane et de dérivés de polycondensation.

Signalons à ce propos qu'une étude récente relative à la séparation d'isomères géométriques de cyclotrisilazanes, dont les substituants du silicium sont des groupes méthyles et phényles, fournit des renseignements intéressants sur la structure des cycles hexagonaux à trois atomes de silicium et trois atomes d'azote (57).

2°) Etude des diaminodisilazanes $R_2 = \underset{\underset{NH_2}{|}}{Si} - NH - \underset{\underset{NH_2}{|}}{Si} = R_2$

Premiers termes des enchainements linéaires obtenus par condensation des diaminosilanes $R_2Si(NH_2)_2$ sur eux-mêmes, aucun de ces composés n'a été isolé jusqu'à présent.

Au cours de la préparation du di(n butyl)diaminosilane $(nC_4H_9)_2Si(NH_2)_2$, nous avons obtenu le premier d'entre eux. Ce produit constitue une fraction de point d'ébullition nettement supérieur à celui du diaminosilane. L'ensemble de ses caractéristiques, ainsi que son spectre infrarouge permettent de lui attribuer la formule :

$$(nC_4H_9)_2\underset{\underset{NH_2}{|}}{Si} - NH - \underset{\underset{NH_2}{|}}{Si}(nC_4H_9)_2$$

COMPOSES	Eb mmHg	R dt	n_D^{20}	d_4^{20}	RM Calc.	RM Tr.	Si % Calc.	Si % Tr.	N % Calc.	N % Tr.
$(iC_3H_7)_2Si(NH_2)_2$	65 /25	50 %	1,4452	0,8538	44,90	45,37				
$(nC_4H_9)_2Si(NH_2)_2$	78 /4	30 %	1,4436	0,8590	54,16	53,76	16,08	15,9	16,08	15,3
$(nC_6H_{13})_2Si(NH_2)_2$	113 /1,8	55 %	1,4505	0,8637	72,67	71,64	12,17	12,2	12,17	11,7
$(C_6H_{11})(CH_3)Si(NH_2)_2$	98 /35	70 %	1,4930	0,9718	47,40	47,24	17,72	17,5	17,72	17,1
$(C_6H_{11})_2Si(NH_2)_2$	118 /2,5	80 %	1,4986	0,9796	68,42	68,32	12,39	12,2	12,39	12,1
$(C_6H_5)_2Si(NH_2)_2$	128 /0,8	85 %	1,5946	1,1020	66,02	65,94	13,08	12,9	13,08	12,9
$(C_6H_5)(CH_3)Si(NH_2)_2$	158-160 / 0,4			Fusion = 54°			11,57	10,8		
$(nC_4H_9)_2SiNHSi(nC_4H_9)_2$ (NH$_2$ NH$_2$)	148-150 / 2,5	75 %	1,4592	0,8800	102,89	102,88	16,91	16,1	12,69	11,3
$(nC_6H_{13})_2SiNHSi(nC_6H_{13})_2$ (NH$_2$ NH$_2$)	180 / 0,4	30 %	1,4623	0,8714	139,93	139,84	12,64	12,3	9,48	9,0

TABLEAU VI

Ce composé est instable ; fraichement distillé, il est inodore , quelques heures après sa préparation il libère lentement de l'ammoniac.

Nous avons recherché ces composés dans les autres cas envisagés. Nous avons en particulier étudié la fraction à haut point d'ébullition que l'on obtient lors de la préparation du diphényldiaminosilane. La spectrographie infrarouge, comme nous le verrons dans la troisième partie, nous a permis d'identifier une structure aminosilazane, quoique par ailleurs son analyse quantitative montre qu'il s'agit d'un mélange. Nous n'avons donc pu isoler le tétraphényldiaminosilazane.

Afin d'obtenir ces produits avec de meilleurs rendements, nous avons tenté de contrôler la condensation des diaminosilanes sur eux-mêmes. Pour cela, après la fin du passage de l'ammoniac, nous avons filtré la solution éthérée, et nous l'avons maintenue au reflux pendant plus d'une heure. La dilution limite ainsi le degré de polycondensation. Nous avons isolé par cette méthode le tétra(n hexyl)diaminosilazane dont le spectre infrarouge confirme la structure.

PARTIE EXPERIMENTALE.

1°) Diaminosilanes :

L'ammonolyse des chlorosilanes R_2SiCl_2 a toujours été réalisée suivant la même technique opératoire :

Dans un ballon de 500 cm^3, à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on place une solution de chlorosilane dans l'éther anhydre. La concentration de la solution est en moyenne de 0,4 Mole / litre. Dans cette solution refroidie à -80° par un mélange de carboglace et d'acétone, on fait arriver un courant de gaz ammoniac préalablement séché sur une colonne contenant des pastilles de soude Un débit régulier est maintenu deux ou trois heures On observe la précipitation immédiate de chlo[illegible]

l'arrivée d'ammoniac, on laisse remonter lentement la température du mélange réactionnel afin d'éliminer l'ammoniac en excès. On essore rapidement le chlorure d'ammonium formé sur verre fritté, puis on chasse l'éther. Le résidu liquide est rapidement distillé et isolé. On fractionne par distillation, suivant le chlorosilane de départ, le diaminosilane $R_2Si(NH_2)_2$, le diaminosilazane $-Si(NH_2)-NH-Si(NH_2)-$ et les produits de polycondensation.

Ammonolyse du diphényldichlorosilane :

30 g de diphényldichlorosilane (0,12 mole) ont conduit à 19 g de diphényldiaminosilane. Rendement : 85 %. Le diphényldiaminosilane présente les caractéristiques suivantes :

$Eb_{0,8}$ = 128°

n_D^{20} = 1,5946

d_4^{20} = 1,1020

R_M Calculé pour $C_{12}H_{14}N_2Si$ 66,02

Trouvé 65,94

Pression de vapeur :

PmmHg	0,4	0,8	1,2	1,5	2,5
$T°_c$	124	128	138	141	151

Analyse $C_{12}H_{14}N_2Si$: Calc. % : C 67,28 H 6,54 N 13,08 Si 13,08

Tr. : 67,98 6,32 12,9 12,97

Ammonolyse du dicyclohexyldichlorosilane :

25 g de dicyclohexyldichlorosilane ont donné par ammonolyse 18 g de dicyclohexyldiaminosilane. Rendement : 81 %. Les caractéristiques du dicyclohexyldiaminosilane sont les suivantes :

$Eb_{2,5}$ = 118°

n_D^{20} = 1,4986

d_4^{20} = 0,9706

R_M Calculé pour $C_{12}H_{26}N_2Si$ 68,42

Trouvé 68,32

Analyse $C_{12}H_{26}N_2Si$: Calc. % : C 63,71 H 11,50 N 12,39 Si 12,3

Tr. : 63,62 11,58 12,13 12,2

Ammonolyse du di(n butyl)dichlorosilane :

20,5 g de di(n butyl)dichlorosilane ont conduit à 5 g de di(n butyl)diaminosilane. Rendement : 30 %.

Eb_4 = 78°

n_D^{20} = 1,4436

d_4^{20} = 0,859

R_M Calculé pour $C_8H_{22}N_2Si$ 54,16

Trouvé 53,76

Analyse $C_8H_{22}N_2Si$: Calc. % : Si 16,08 N 16,08

Tr. : 15,9 15,3

Ammonolyse du di(n hexyl)dichlorosilane :

A partir de 20 g de di(n hexyl)dichlorosilane, nous avons pu obtenir 11 g de di(n hexyl)diaminosilane. Rendement : 65 %. Les caractéristiques du di(n hexyl)diaminosilane sont les suivantes :

$Eb_{1,8}$ = 113-114°

n_D^{20} = 1,4505

d_4^{20} = 0,8637

R_M Calculé pour $C_{12}H_{30}N_2Si$ 72,67

Trouvé 71,64

Analyse $C_{12}H_{30}N_2Si$					
Calc. % :	Si	12,17	N	12,17
Tr. :		12,20		11,17

Ammonolyse du cyclohexylméthyldichlorosilane :

51 g de cyclohexylméthyldichlorosilane ont conduit à 25 g de cyclohexylméthyldiaminosilane. Rendement : 60 %.

Eb_{35} = 98°

n_D^{20} = 1,4930

d_4^{20} = 0,9718

R_M Calculé pour $C_7H_{18}N_2Si$ 47,40

Trouvé 47,24

Analyse $C_7H_{18}N_2Si$					
Calc. % :	Si	17,72	N	17,72
Tr. :		17,5		17,1

Ammonolyse du dibenzyldichlorosilane :

10 g de dibenzyldichlorosilane ont conduit à 8,1 g de produit brut ; la distillation a permis de recueillir environ 800 mg de dibenzyldiaminosilane.

$Eb_{158-160\ /\ 0,4}$

F = 54

Le reste s'est décomposé par chauffage en donnant un polymère indistillable.

Ammonolyse du diisopropyldichlorosilane :

10,9 g de diisopropyldichlorosilane ont conduit à 4,3 g de diisopropyldiaminosilane. Rendement : 50 %. Les caractéristiques du diisopropyldiaminosilane sont les suivantes :

Eb_{25} = 65°

n_d^{20} = 1,4452

d_4^{20} = 0,8568

R_M Calculé pour $C_6H_{18}N_2Si$ 44,90

Trouvé 45,37

Ce produit instable n'a pu être soumis à une analys plus complète.

2°) Diaminosilazanes.

Les caractéristiques des diaminosilazanes que nous avons isolés sont les suivantes :

Tétra(n butyl)diaminosilazane :

Nous avons recueilli 3,5 g de ce produit lors de la préparation du di(n butyl)diaminosilane. Ses caractéristiques sont les suivantes :

$Eb_{2,5}$ = 148-150°

n_D^{20} = 1,4592

d_4^{20} = 0,8800

R_M Calculé pour $C_{16}H_{41}N_3Si_2$ 102,89

Trouvé 102,88

Analyse $C_{16}H_{41}N_3Si_2$: Calc. % : C 58,00 H 12,38 Si 16,91 N 12,69

Tr. : 58,71 12,11 16,1 11,3

Masse moléculaire :

Les mesures des masses moléculaires ont été effectuées par cryométrie dans le benzène.

Masse $C_{16}H_{41}N_3Si_2$: Calculé : 331

Trouvé : 345 et 370

La masse moléculaire calculée pour le monomère $(nC_4H_9)_2Si(NH_2)_2$ est 174, celle pour le trimère linéaire de formule : $(nC_4H_9)_2Si(NH_2) - NH - Si(C_4H_9) - NH - Si(NH_2)(C_4H_9)_2$ est : 520.

Tétra(n hexyl)diaminosilazane :

60 g de di(n hexyl)dichlorosilane ont été ammonolysés suivant le mode opératoire déjà indiqué. Après filtration du chlorure d'ammonium, la solution éthérée a été chauffée au reflux pendant une heure environ. La distillation a conduit à 15,5 g de tétra(n hexyl)diaminosilazane avec un rendement de 30 %. Les caractéristiques de ce diaminosilazane sont les suivantes :

$Eb_{0,4}$ = 180°

n_D^{20} = 1,4623

d_4^{20} = 0,8714

R_M Calculé pour $C_{24}H_{57}N_3Si_2$ 139,93

Trouvé 139,84

Analyse $C_{24}H_{57}N_3Si_2$: Calc. % : Si 12,64 N 9,48

Tr. : 12,3 9,0

Masse moléculaire $C_{24}H_{57}N_3Si_2$: Calc. : 443

Tr. : 418 et 427

TROISIEME PARTIE

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE COMPOSES A LIAISON Si-N :

SILAZANES ET AMINOSILANES

CHAPITRE I

ATTRIBUTION DES FREQUENCES INFRAROUGES CARACTERISTIQUES DES AMINOSILANES APPLICATION A L'ETUDE DE LEUR STABILITE

Nous avons systématiquement enregistré, entre 4000 et 400 cm^{-1} les spectres infrarouges des composés aminosiliciés synthétisés. Nous avons ainsi complété une étude d'ensemble réalisée au laboratoire (67). Nous indiquerons ci-dessous nos résultats, et rappellerons sous forme de tableaux l'ensemble des attributions proposées. D'autre part, nous donnerons des exemples d'utilisation de ces attributions dans le cadre de l'obtention et de l'étude de la stabilité des composés étudiés.

I FREQUENCES INFRAROUGES CARACTERISTIQUES DES SILAZANES AMINO- ET DIAMINOSILANES

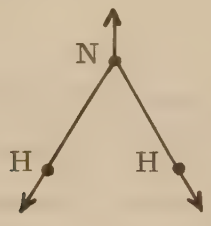
1) Silazanes

Les spectres des monosilazanes du type $\Sigma_3 SiNHSi\Sigma_3$ ou des cyclosilazanes $(\Sigma_2 SiNH)_n$ présentent des bandes d'absorption vers 3370 cm^{-1} attribuées aux vibrations de valence ν(NH) (67).

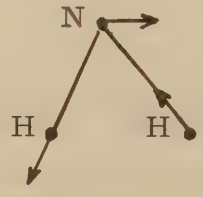
Les bandes observées vers 1170 cm^{-1} et 750 cm^{-1} correspondent respectivement aux deux vibrations de déformation γ(NH) et δ(NH). Les silazanes sont encore caractérisés par les vibrations de valence ν_a(SiNSi) situées vers 925 cm^{-1} et ν_s(SiNSi) vers 560 cm^{-1}. Le tableau VI résume quelques-unes des valeurs observées pour les groupes fonctionnels caractéristiques.

2°) Amino et diaminosilanes primaires :

Pour les aminosilanes primaires du type R_3SiNH_2, le couplage des deux vibrateurs N-H identiques entraine deux vibrations de valence $\nu_a(NH_2)$ et $\nu_s(NH_2)$.



Vibration symétrique $\nu_s(NH_2)$



Vibration antisymétrique $\nu_a(NH_2)$

Nous situons dans les aminosilanes primaires étudiés, $\nu_a(NH_2)$ aux environs de 3480 cm^{-1} et $\nu_s(NH_2)$ vers 3400 cm^{-1}, la vibration antisymétrique ayant en général une fréquence plus élevée que la vibration symétrique.

Dans les diaminosilanes primaires $R_2Si(NH_2)_2$, nous observons deux bandes dont les fréquences coïncident avec celles des composés R_3SiNH_2 ; nous les avons attribuées aux vibrations de valence $\nu_a(NH_2)$ et $\nu_s(NH_2)$. Nous remarquerons, d'une part, que les deux groupements NH_2 des diaminosilanes sont équivalents et leur interaction faible, sinon nulle, d'autre part, que les fréquences des groupements NH_2 sont voisines de celles relevées pour l'aniline.

ATTRIBUTION DES FREQUENCES CARACTERISTIQUES

DES SILAZANES

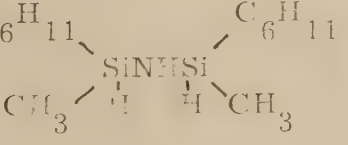
COMPOSES	ν (NH)	γ (N...)	δ (N...)	ν (SiNSi)	ν (SiNSi)
$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$	3379	1179	77.	932	578
$(CH_3)_2\underset{H}{Si}N\underset{H}{H}Si(CH_3)_2$	3388	1175	763	928	590
$(C_2H_5)_3SiNHSi(C_2H_5)_3$	3365	1176	767	929	533
$(iC_3H_7)_2\underset{H}{Si}N\underset{H}{H}Si(iC_3H_7)_2$	3378	1167	778	920	573
	3383	1172	788	930	57[illegible]
$(C_6H_{11})_2\underset{H}{Si}N\underset{H}{H}Si(C_6H_{11})_2$	3379	1167	781	922	532
	3382	1168	786	928	554
$(C_6H_5)_3SiNHSi(C_6H_5)_3$	3351	1179	752	936	
$(C_6H_5)_2\underset{H}{Si}N\underset{H}{H}Si(C_6H_5)_2$	3378	1164	754	926	535

TABLEAU II

Dans les deux types de composés étudiés, R_3SiNH_2 et $R_2Si(NH_2)_2$, une bande forte, située vers 1540 cm^{-1}, est attribuée à la vibration de déformation de l'angle $\widehat{HNH}$, δ (NH_2). ※

$\delta(NH_2)$

Les spectres des aminosilanes primaires présentent une bande caractéristique de la vibration ν(Si-N) ; ceux des diaminosilanes, deux absorptions correspondant aux vibrations ν_a(NSiN) et ν_s(NSiN).

Nous avons rassemblé dans le tableau VIII les valeurs des fréquences caractéristiques des amino et diaminosilanes étudiés. La figure 1 représente à titre d'exemple les principaux domaines d'absorption de l'hexaphénylsilazane, du triphénylaminosilane, et du diphényldiaminosilane.

※ La position des autres vibrations du groupement NH_2 n'a pu être précisée.

COMPOSES	$\nu_a(NH_2)$	$\nu_s(NH_2)$	$\nu(NH_2)$	$\nu_a(NSiN)$	$\nu(SiN)$	$\nu(NSiN)$
$(C_2H_5)_3SiNH_2$	3474	3401	1552		828	
$(nC_3H_7)_3SiNH_2$	3472	3401	1545		838	
$(nC_4H_9)_3SiNH_2$	3473	3401	1547		824	
$(iC_3H_7)_2SiHNH_2$	3479	3405	1548		833	
$(C_6H_{11})_2SiHNH_2$	3477	3402	1548		832	
$(C_6H_5)_3SiNH_2$	3483	3403	1539		844	
$(C_6H_5)_2SiHNH_2$	3483	3404	1536		857	
$(nC_4H_9)_2Si(NH_2)_2$	3479	3408	1538	838		792
$(iC_3H_7)_2Si(NH_2)_2$	3483	3405	1548	855		786
$(C_6H_{11})_2Si(NH_2)_2$	3483	3404	1538	837		794
$(C_6H_5)_2Si(NH_2)_2$	3484	3404	1536	879		798
$(nC_6H_{13})_2Si(NH_2)_2$	3489	3408	1538	860		790
$CH_3(C_6H_5)Si(NH_2)_2$	3475	3398	1552			

TABLEAU VIII

II - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE LA STABILITE DES AMINO ET DIAMINOSILANES.

Les attributions précédentes nous ont servi de critère pour contrôler la pureté des aminosilanes que nous avons préparés, et d'autre part, pour étudier au cours du temps l'évolution des aminosilanes et diaminosilanes en silazanes.

La figure 1 montre en effet que les spectres de chaque espèce chimique sont très différents. Nous développerons ci-dessous deux exemples :

1°) Passage du diphénylaminosilane $(C_6H_5)_2SiHNH_2$ au silazane correspondant :

Le diphénylaminosilane, très instable, se transforme en silazane et ammoniac dans un temps relativement court après sa préparation :

$$(C_6H_5)_2SiHNH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2SiH\text{-}NH\text{-}SiH(C_6H_5)_2 + NH_3$$

Remarquons que les aminosilanes se conservent en tube scellé, la pression d'ammoniac évitant toute décomposition plus poussée.

Les fréquences caractéristiques de l'aminosilane et du silazane purs sont les suivantes :

$$(C_6H_5)_2Si\begin{matrix}H \\ NH_2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\nu_a(NH_2) = 3483\ cm^{-1} \\ \nu_s(NH_2) = 3403\ cm^{-1}\end{matrix}$$

$$(C_6H_5)_2\underset{H}{Si}NH\underset{H}{Si}(C_6H_5)_2 \qquad \nu\,(NH) = 3378\ cm^{-1}$$

Le spectre d'un mélange de silazane et d'aminosilane présente donc dans la région 3350 - 3500 cm^{-1} les deux bandes

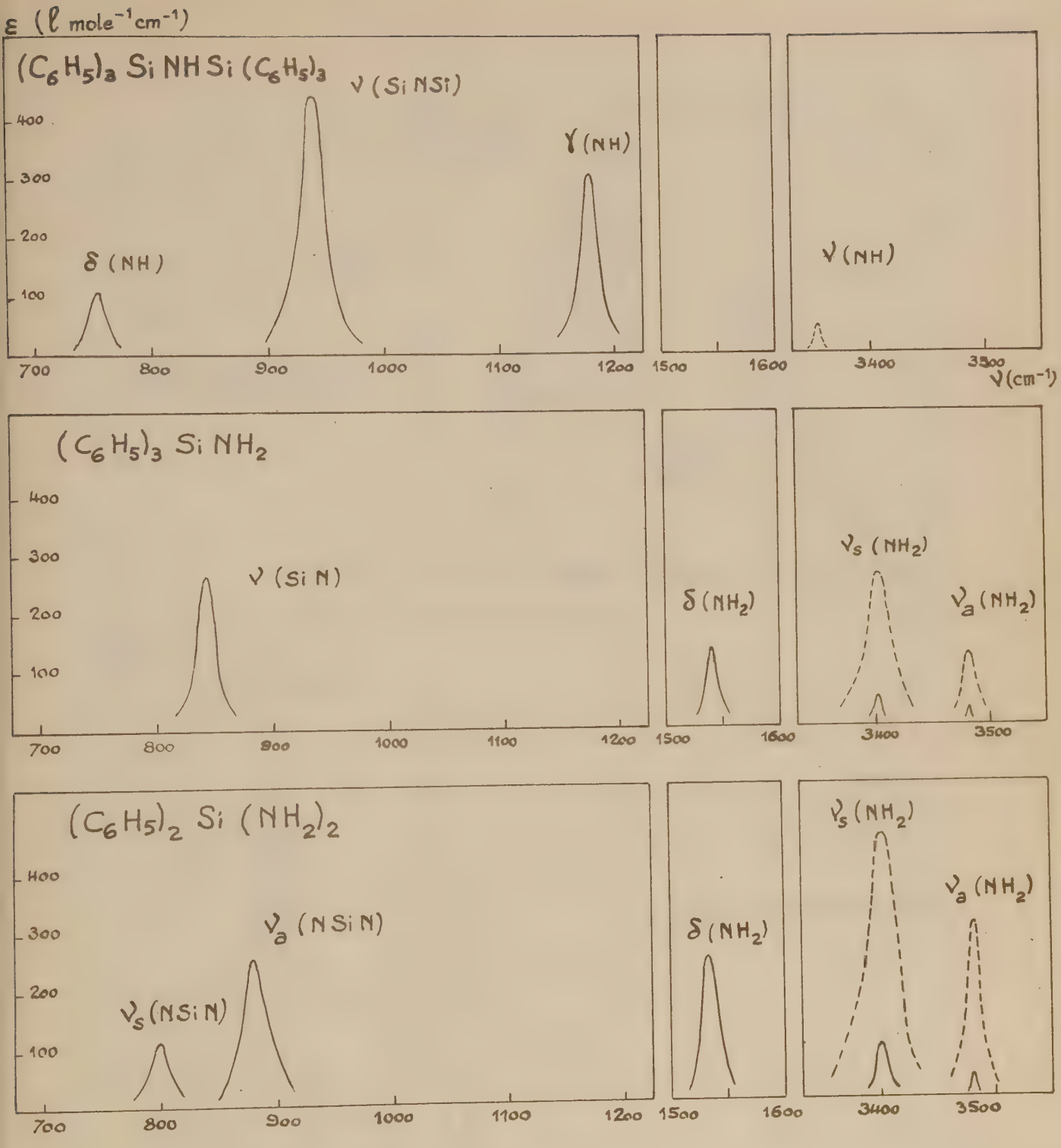


Fig. 1 - *Domaines d'absorption caractéristiques de l'hexaphényl-silazane, du triphénylaminosilane et du diphényldiaminosilane.*

$$\varepsilon = \frac{1}{CL} \log \left(\frac{T_0}{T}\right)_\nu$$

C : concentration du soluté en mole // l

L : épaisseur de la cellule en cm

T et T_0 : intensités apparentes à la fréquence ν

Les traits normaux représentent les valeurs de ϵ

Les traits pointillés $5.\epsilon$

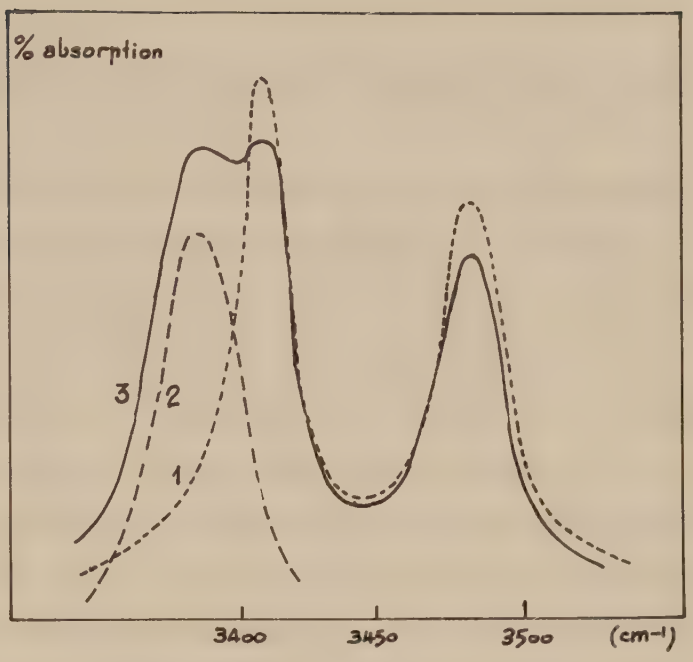


Fig. 2

1 - Spectre du diphénylaminosilane pur.

2 - Spectre du tétraphénylsilazane pur.

3 - Spectre d'un mélange comportant 60% en poids de silazane.

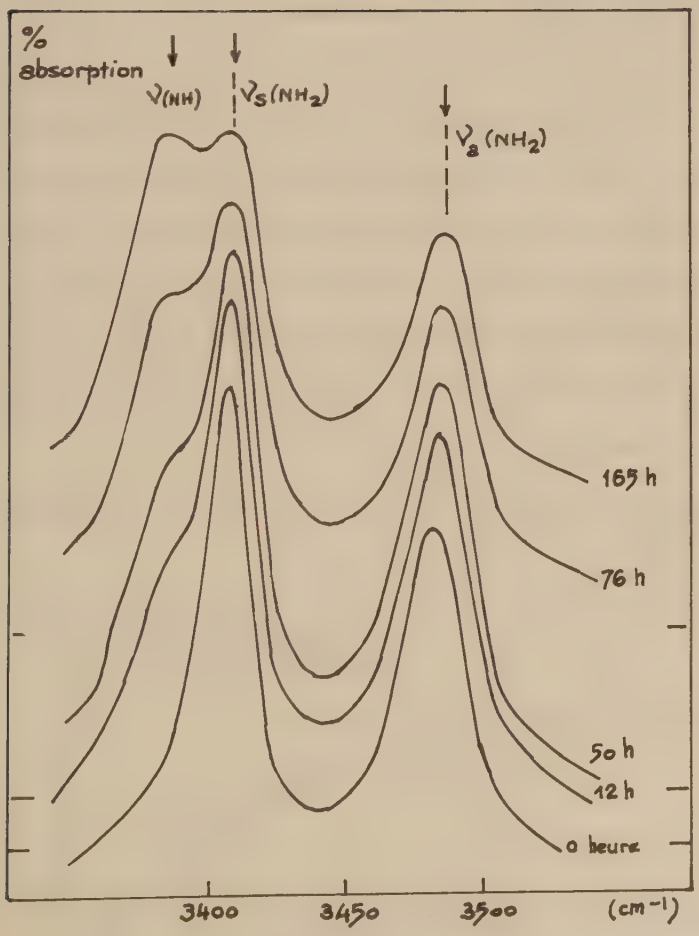


FIG 3

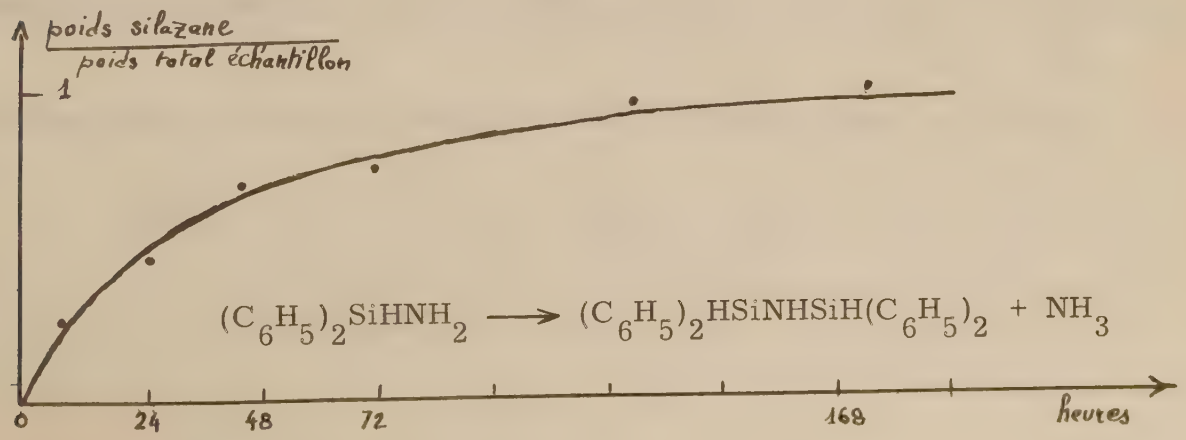
Evolution du diphénylaminosilane au cours du temps.

ν_a et $\nu_s(NH_2)$ à côté desquelles se distingue la bande ν(NH) du silazane (figure 2).

Nous avons abandonné à l'abri de l'humidité, dans un flacon hermétiquement bouché et à température ordinaire (environ 20°), 30 g de diphénylaminosilane. Sur ce produit, nous avons fait des prélèvements régulièrement espacés dans le temps. Nous avons suivi la transformation de l'aminosilane en silazane, en étudiant le spectre infrarouge de chacun de ces échantillons (figure 3).

L'aspect des spectres montre que la formation de silazane, importante et rapide dans les premières heures de l'expérience, se ralentit dans les jours suivants ; il semble que l'on atteigne un état d'équilibre entre aminosilane, silazane, et ammoniac. Si l'on supprime cette pression d'ammoniac (flacon ouvert), dans un caisson sec, la transformation devient totale, l'aminosilane se transforme complètement en silazane. Nous avons suivi quantitativement cette transformation en notant la diminution d'intensité de la bande $\nu_a(NH_2)$ au fur et à mesure que la proportion de silazane augmente. Les mesures de concentration ont été faites en appliquant la loi de Beer-Lambert et vérifiées au moyen d'une série de mélanges témoins.

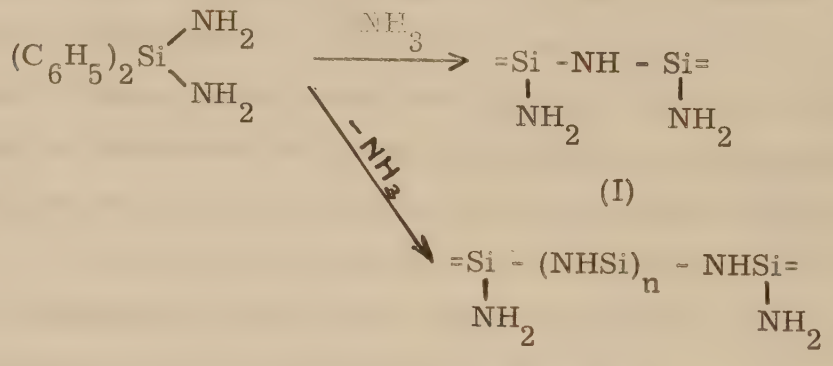
La courbe ci-dessous donne la variation de la quantité de silazane formé au cours du temps.



Il s'agit ici d'une étude rapide : nous avons en effet, volontairement, négligé l'influence de la pression d'ammoniac que chaque prélèvement modifie. L'étude approfondie est très délicate ; nous cherchions seulement une indication de l'allure générale de la transformation que la courbe ci-dessus traduit de façon satisfaisante.

2°) Etude de l'évolution du diphényldiaminosilane $(C_6H_5)_2Si(NH_2)_2$

Au cours de la préparation du diphényldiaminosilane, nous avons vu que des composés à haut point d'ébullition se formaient. Nous avons essayé de les identifier, précisant ainsi la nature des dérivés de polycondensation linéaires ou cycliques. Ces réactions sont schématisées ci-dessous :



(I)

(II)

Cyclosilazanes linéaires et cycliques

(III)

(IV)

Nous avons enregistré dans les régions ou sont localisées les vibrations caractéristiques des groupements fonctionnels des aminosilanes, les spectres des produits suivants :

1°) Diphényldiaminosilane : $(C_6H_5)_2Si(NH_2)_2$.

2°) Hexaphénylcyclotrisilazane : $\left[(C_6H_5)_2SiNH\right]_3$

3°) Tétraphénylsilazane : $(C_6H_5)_2\underset{H}{Si} - NH - \underset{H}{Si}(C_6H_5)_2$

4°) Produit X (fraction à haut point d'ébullition : $Eb_{0,1}$ = 200-230° obtenue lors de la préparation du diphényldiaminosilane).

L'analyse comparative des spectres obtenus figure dans le tableau IX. On voit que le produit X possède les fréquences des groupes NH_2, SiNSi, et NH (du groupe SiNHSi). D'autre part, son point d'ébullition est trop élevé pour qu'il contienne encore du diphényldiaminosilane ; par conséquent, les fréquences vers 3400 cm^{-1} ne peuvent être attribuées au groupe $=Si(NH_2)_2$. Il semble donc que la structure de X soit du type I ou II dont l'évolution ultérieure conduit à III ou IV ; I et II ne peuvent être différenciées par infrarouge. Toutefois, le point d'ébullition et la considération de la masse moléculaire sont en faveur de la structure I. Cette étude permet donc d'assigner la structure du composé, premier terme de la polycondensation.

Nous avons vu plus haut que dans certains cas, on isole les intermédiaires de ce type, en particulier $(nC_4H_9)_2\underset{NH_2}{Si}-NH-\underset{NH_2}{Si}(nC_4H_9)_2$ dont les fréquences caractéristiques sont rapportées dans le tableau 9.

	νNH_2	νNH	δNH_2	γNH	$\nu_s SiNSi$	$\nu_a (NSiN)$	$\nu (NSiN)$
$(C_6H_5)_2Si(NH_2)_2$	3484 3404		1536			879	798
$(C_6H_5)_2SiNH_3$		3402		1169	926		
$(C_6H_5)_2\underset{H}{Si}\text{-}NH\text{-}\underset{H}{Si}(C_6H_5)_2$		3378		1164	926		
Produit X	3486 3404	3400 épaule	1542	1163	928	870	785 758
$(nC_4H_9)_2\underset{NH_2}{Si}\text{-}NH\text{-}\underset{NH_2}{Si}(C_4H_9)_2$	3477 3394	3370	1548	1172	930	837	

TABLEAU IX

CHAPITRE II

ETUDE DES PROPRIETES ACIDE-BASE DES AMINOSILANES

Lewis définit comme une base toute molécule ou atome susceptible de donner des électrons, et comme acide toute molécule ou atome pouvant recevoir des électrons. La force d'un acide ou d'une base sera sa plus ou moins grande aptitude à accepter ou à donner des électrons.

D'après cette définition, le groupement NH_2 d'un aminosilane primaire sera une base grâce au doublet libre de l'atome d'azote, et un acide par le caractère protonique de ses atomes d'hydrogène. De même, l'atome de silicium par ses orbitales d vides présente un caractère acide.

La proximité de ces deux centres acide-base va entraîner une modification de la liaison Si-N, par transfert du doublet de l'azote sur les orbitales d de l'atome de silicium.

En partant de cette hypothèse, nous pouvions penser que l'acidité des atomes d'hydrogène du groupement NH_2 serait

fortement influencée par tout ce qui modifierait l'état électronique de l'atome de silicium, la liaison Si-N servant de relais. Nous avons étudié l'influence de différents substituants organiques du silicium sur les propriétés acides et basiques des aminosilanes primaires.

Parmi les techniques physico-chimiques, la spectroscopie infrarouge nous a paru particulièrement adaptée à l'étude de ces molécules instables et très réactives.

Peu de travaux concernant la basicité ou l'acidité de composés contenant la liaison Si-N ont été publiés, et à notre connaissance, le cas des aminosilanes primaires de type R_3SiNH_2 ou $R_2Si(NH_2)_2$ n'a pas été envisagé.

La basicité de la trisilylamine $(H_3Si)_3N$ et d'autres aminosilanes a été mise en évidence en utilisant le triméthylbore et la triméthylamine comme accepteurs et donneurs d'électrons (68).

Des complexes entre l'iodure de méthyle et quelques composés aminosiliciés ont été chimiquement isolés (69).

Jarvie et Lewis (70) ont examiné le pouvoir donneur d'électrons de certains N alkylsilazanes par la mesure des chaleurs de mélange avec le chloroforme. L'interprétation des résultats est délicate et compliquée, car les effets électroniques et stériques interviennent simultanément.

Cependant, au cours du développement de nos recherches, deux mémoires ont paru, utilisant la même technique que nous-mêmes à propos de composés aminosiliciés de familles voisines. Les auteurs (71) ont étudié les variations de la fréquence de vibration du groupement NH lorsque celui-ci est placé dans des solvants de polarités diverses (Méthode Cutmore et Hallam) (72) (73). D'autre part, les premières mesures de basicité des aminosilanes viennent d'être publiées (74) elles portent sur les associations moléculaires entre le chloroforme deutérié et les aminosilanes N. substitués $(CH_3)_3SiNHR$ et $(CH_3)_3SiNR_2$.

Une échelle de basicité est établie à partir de l'étude des modifications de la bande ν_{CD}.

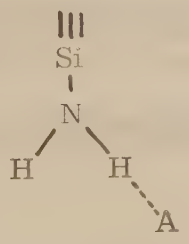
I - ETUDE THEORIQUE.

1°) Association moléculaire :

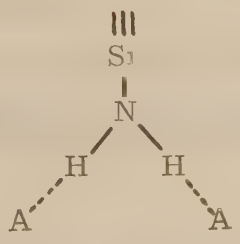
L'étude des associations moléculaires, en spectrographie infrarouge, conduit à une évaluation des propriétés donneur-accepteur des composés organiques (75) (76) (77) (78).

Nous avons appliqué cette méthode au cas des aminosilanes dans lesquels le groupe NH_2 est à la fois donneur et accepteur de protons. On peut donc penser que les solutions d'aminosilanes dans les solvants polaires sont constituées par des molécules libres et associées en équilibre. Si un seul des hydrogènes de l'amine établit une liaison avec une molécule d'accepteur, nous avons un complexe 1-1 (79). Un complexe 1-2 a lieu lorsque les deux hydrogènes participent à des liaisons avec des molécules accepteurs de protons.

Les deux types d'association sont schématisées ci-dessous :

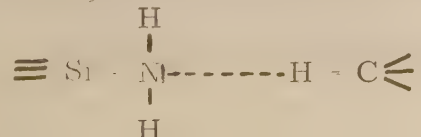


Complexe 1-1



Complexe 1-2

Les complexes sur les solvants donneurs de protons sont liés à la basicité des aminosilanes. Ils sont représentés par le schéma suivant :



2°) Autoassociation :

Les phénomènes précédemment décrits peuvent être concurrencés par l'autoassociation des aminosilanes. On connait bien en série carbonée, l'autoassociation des alcools ou des amines qu'il est possible de mettre en évidence par spectrographie infrarouge ou résonance magnétique nucléaire.

Une étude (80) comparative des alcools et des silanols a montré que les liaisons hydrogènes semblent plus fortes dans les seconds que dans les premiers. L'hypothèse (81) (91) d'une liaison ($p\pi - d\pi$) réalisée par la conjuguaison d'un doublet libre de l'oxygène avec les orbitales d de l'atome de silicium permet d'interpréter ce résultat ; l'oxygène possédant deux doublets, l'un d'eux est encore disponible pour une liaison hydrogène intermoléculaire.

Par contre, on peut s'attendre à trouver une faible autoassociation des aminosilanes. En effet, le doublet de l'azote ne peut à la fois être délocaliser sur l'atome de silicium et établir une liaison avec le proton d'un groupement NH_2 d'une autre molécule d'aminosilane.

Toutefois, au cours de notre travail, tous les spectres ont été réalisés sur des solutions de concentration suffisamment faible pour que les phénomènes d'autoassociation puissent être négligés.

3°) Exposé de la méthode :

Nous avons systématiquement étudié les modifications des spectres dans la région des fréquences de vibration ν NH et ν NH_2 des groupes aminosiliciés apportées par l'action de solvants

donneurs ou accepteurs de protons ; la méthode est identique à celle utilisée pour la mise en évidence des propriétés acides et basiques des amines aromatiques (82). Pour faciliter leur interprétation, nous nous sommes servis de la méthode des solvants mixtes (83). Rappelons-en brièvement le principe :

On enregistre successivement le spectre du composé en solution dans un solvant inerte, dans un solvant polaire, puis dans des mélanges de ces deux solvants en proportions variables, la concentration molaire du soluté étant maintenue constante. On suit sur les différents spectres l'évolution des bandes libres et l'apparition des bandes associées.

Pour chaque vibration, si l'on désigne par ν_{CCl_4} la fréquence observée pour une solution du composé dans le tétrachlorure de carbone, et par $\nu_{solvant}$ la fréquence relative à une solution dans le solvant étudié, on détermine l'abaissement de fréquence :

$$\Delta\nu = \nu_{CCl_4} - \nu_{solvant}$$

II - ETUDE EXPERIMENTALE.

A - Spectres des aminosilanes dans les solvants accepteurs de protons :

Nous avons réalisé les spectres d'une série d'aminosilanes en solution dans des solvants accepteurs de protons. Nous allons tout d'abord décrire les résultats relatifs au triéthylaminosilane, et nous les étendrons aux autres composés aminosiliciés.

1°) Cas du triéthylaminosilane :

Le spectre du triéthylaminosilane $(C_2H_5)_3SiNH_2$

dans le tétrachlorure de carbone, présente deux bandes à 3401 et 3473 cm^{-1} que nous pouvons attribuer respectivement, comme on l'a vu précédemment, à $\nu_s(NH_2)$ et $\nu_a(NH_2)$. Quand on met la molécule en présence de solvants accepteurs de protons, l'aspect des spectres est modifié (figure 4).

a) Dans le cas des éthers oxydes (éther dibutylique, dioxanne et tétrahydropyranne), on observe deux ou trois bandes. La fréquence de la vibration $\nu_a(NH_2)$ est abaissée sans jamais se dédoubler ; par contre, la bande $\nu_s(NH_2)$ plus sensible au phénomène d'association, se décompose généralement en une bande attribuable à des molécules libres, et en une autre bande attribuable à des molécules associées. Nous les noterons respectivement, comme d'autres auteurs : $\nu_s^L(NH_2)$ et $\nu_s^A(NH_2)$ (82).

Le spectre du triéthylaminosilane en solution dans le dioxanne pur, ne présente que deux bandes ; la méthode des solvants mixtes nous a permis de relier l'origine de ces bandes à la formation d'un complexe avec le dioxanne.

b) En utilisant la cyclohexanone comme solvant, le spectre du triéthylaminosilane montre deux bandes dont la fréquence diminue lorsque la proportion du solvant accepteur augmente, et cela sans laisser apparaître d'épaulement. Seule l'étude du triphénylaminosilane $(C_6H_5)_3SiNH_2$ a permis de conclure, par comparaison, qu'il s'agissait là aussi d'un complexe, et non d'une variation de fréquence produite par le changement de la constante diélectrique du milieu (85).

Le spectre de $(C_6H_5)_3SiNH_2$ en solution dans des mélanges mixtes (CCl_4, cyclohexanone) montre un dédoublement de la bande de vibration $\nu_s(NH_2)$ comme on l'a observé dans le cas du dioxanne. En effet, on peut penser que le même phénomène se produit ici, les deux bandes étant trop proches pour être résolues.

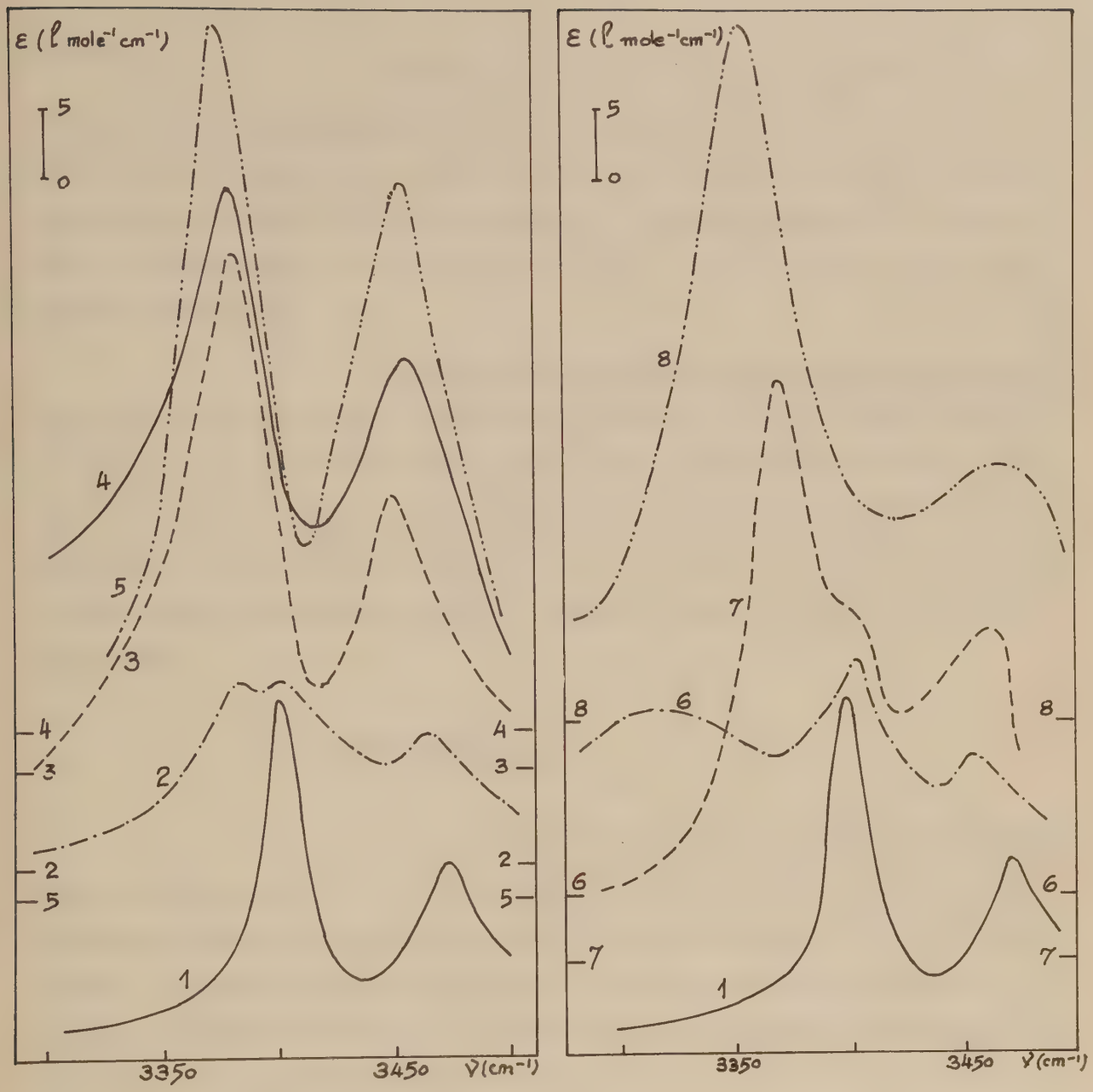


FIG. 4 - *Spectres de vibration de valence ν (NH_2) du triéthylaminosilane dissous dans différents solvants :*

1 - tétrachlorure de carbone
2 - éther butylique
3 - acétone
4 - cyclohexanone
5 - dioxanne
6 - triéthylamine
7 - tétrahydropyranne
8 - tétraméthylurée

Concentration de $(C_2H_5)_3$ Si NH_2 : environ 2 moles / 1 ; Epaisseur de cellule 0,1 mm
Les traits — indiqués sur l'axe des ordonnées correspondent aux zéros des différentes courbes, le nombre superposé correspond au solvant

c) L'examen du spectre de $(C_2H_5)_3SiNH_2$ en solution dans la triéthylamine révèle des associations de même nature. La figure 5 montre qu'il reste une proportion notable de molécules non associées, la bande libre de fréquence ν_s^L conservant une forte intensité. L'abaissement de fréquence $\Delta\nu = \nu_s^L - \nu_s^A$ est par contre important (88 cm^{-1}).

d) Le spectre du triéthylaminosilane dans la pyridine (figure 6) a un aspect légèrement différent de celui obtenu dans la triéthylamine. La bande associée (ν_s^A) est toujours extrêmement large, tandis que la bande libre ν_s^L est moins intense que dans le cas précédent. La pyridine présente l'intérêt d'avoir un encombrement stérique faible, comparé à celui de la triéthylamine, comme on le verra plus loin.

2°) Généralisation :

Ces résultats, décrits pour le triéthylaminosilane, ont été généralisés à d'autres amino- et diaminosilanes. L'aspect des spectres dans les trois catégories de solvants basiques utilisés (éthers oxydes, amines tertiaires, cyclohexanone) est le même que dans le cas du triéthylaminosilane. L'ensemble des valeurs des fréquences mesurées est rassemblé dans le tableau X.

On observe entre la fréquence de la bande libre et celle de la bande associée un abaissement de fréquence $\Delta\nu$ qui varie avec la nature du groupement organique lié à l'atome de silicium (Voir Tableau XI).

Les figures 6, 7, 8 et 9 montrent le comportement des différents aminosilanes placés dans un même solvant. Les diaminosilanes $R_2Si(NH_2)_2$ présentent un caractère identique aux amino-

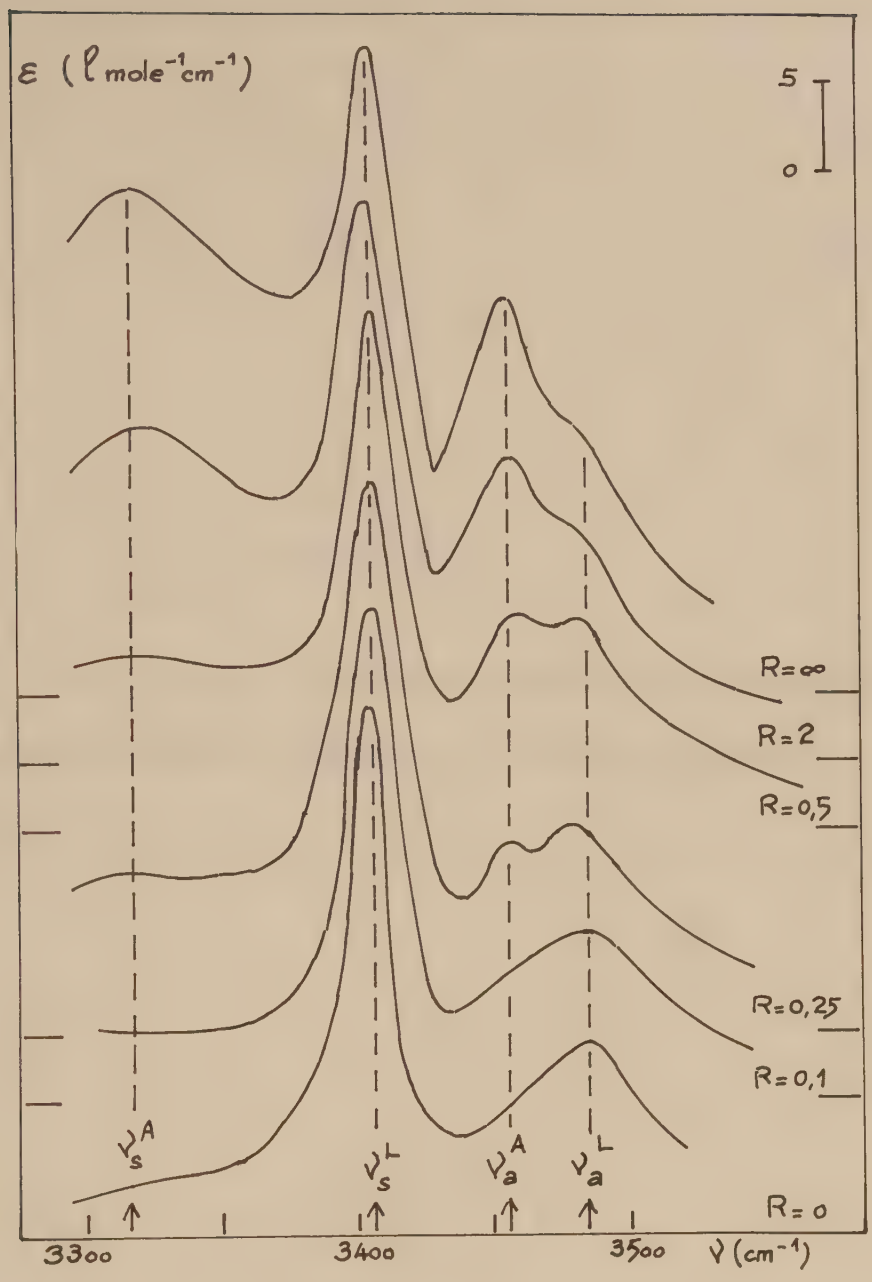


FIG. 5 - Spectres des vibrations de valence ν (NH_2) du triéthylaminosilane dans les mélanges d'hexane et de triéthylamine.

[Concentration de $(C_2H_5)_3SiNH_2$: 2 moles/l. Epaisseur de cellule : 0.2 mm.]

ν_a^L et ν_a^A correspondent aux vibrations ν antisymétriques libre et associée

ν_s^L et ν_s^A correspondent aux vibrations ν symétriques libre et associée

R rapport molaire de triéthylamine et d'hexane

TABLEAU X :

Valeurs des fréquences de vibration ν_a et $\nu_s(NH_2)$ d'amino- et diaminosilanes en solution dans différents solvants.

COMPOSES		CCl_4	HEXANE	ETHER DIETHYL	ETHER DIBUTYL	DIOXANNE	THE
$(C_2H_5)_3SiNH_2$	ν a	3401	3406	3380	3384	3375	3370
	ν s	3473	3485	3465	3466	3457	3459
$(nC_3H_7)_3SiNH_2$	ν a	3401	3405	3380	3380	3474	3370
	ν s	3475	3484	3463	3463	3453	3459
$(nC_4H_9)_3SiNH_2$	ν a	3401			3378	3374	3370
	ν s	3473			3464	3455	3458
$(C_6H_5)_3SiNH_2$	ν a	3404	3408	3364	3360	3359	3353
	ν s	3487	3491	3466	3468	3448	3452
$(nC_4H_9)_2Si\langle^{NH_2}_{NH_2}$	ν a	3401			3482	3376	
	ν s	3481			3476	3459	
$(iC_3H_7)_2Si\langle^{NH_2}_{NH_2}$	ν a	3405			3387	3376	
	ν s	3483			3475	3459	
$(C_6H_{11})_2Si\langle^{NH_2}_{NH_2}$	ν a	3403	3375		3378	3372	3368
	ν s	3480	3466		3469	3457	346
$(nC_6H_{13})_2Si\langle^{NH_2}_{NH_2}$	ν a	3408				3384	
	ν s	3489				3462	
$(C_6H_5)_2Si\langle^{NH_2}_{NH_2}$	ν a	3404		3371	3370	3368	336
	ν s	3483		3466	3470	3453	346

ETONE	CYCLO HEXANONE	ACETO NITRILE	DMSO	TEA	PYRIDINE	TMU	CHLORO FORME
3381 3361	3380 3456	3387 3461	3340 3435	3313 3452	3339 3451	3353 3445	3371 3437
	3378 3459			3316 3456	3337 3450		3370 3436
	3381 3461			3321 3456	3339 3448		3371 3438
	3467 3458	3377 3458		3273 3458	3309 3452		3370 3448
				3300 3463	3301 3454		3378 3445
				3324 3465	3341 3457		
	3375 3461			3308 3457	3333 3451		3375 3440
						3304 3352	3385 3458
	3377 3464		3328 3373	3295 3462	3325 3454		3371 3452

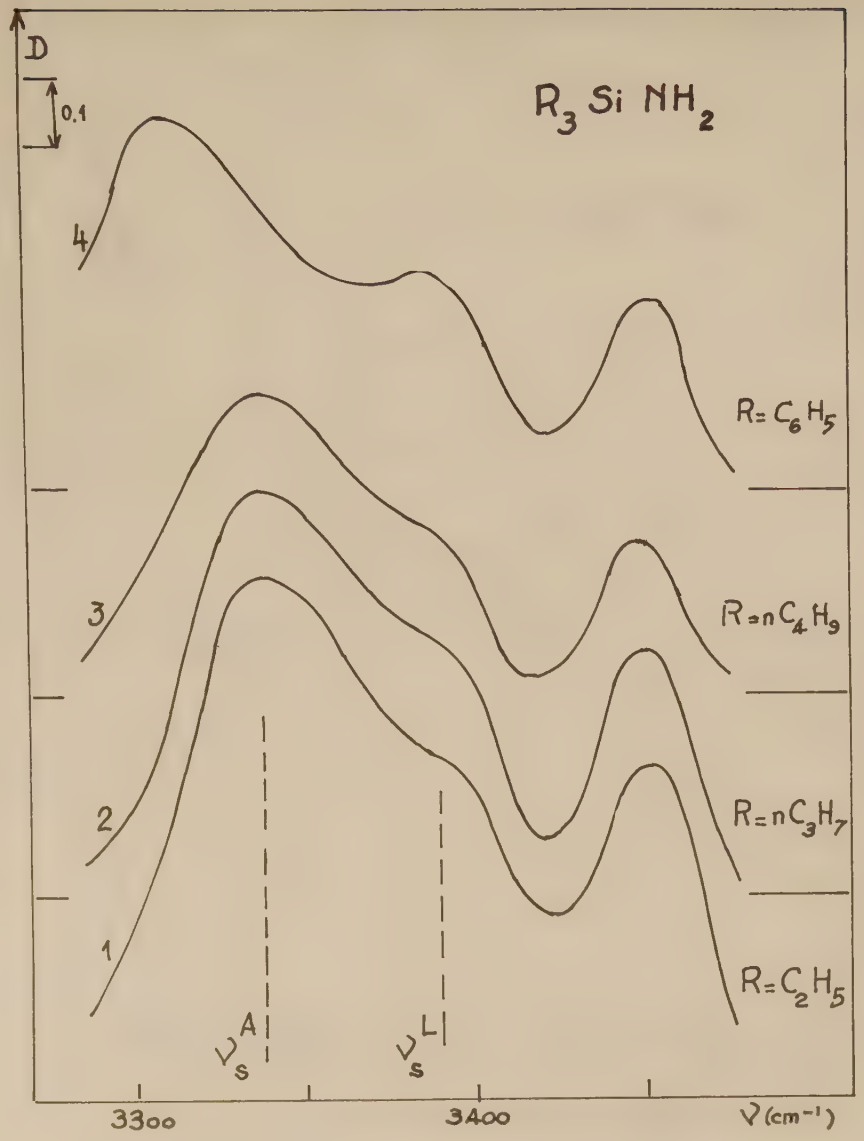


FIG. 6 - *Spectres IR de monoaminosilanes en solution dans la pyridine.*

1 2. 3 : Concentration : 1 mole/1 Epaisseur de cellule : 0.2 mm

4 : Concentration : 1 mole/1. Epaisseur de cellule : 0.1 mm.

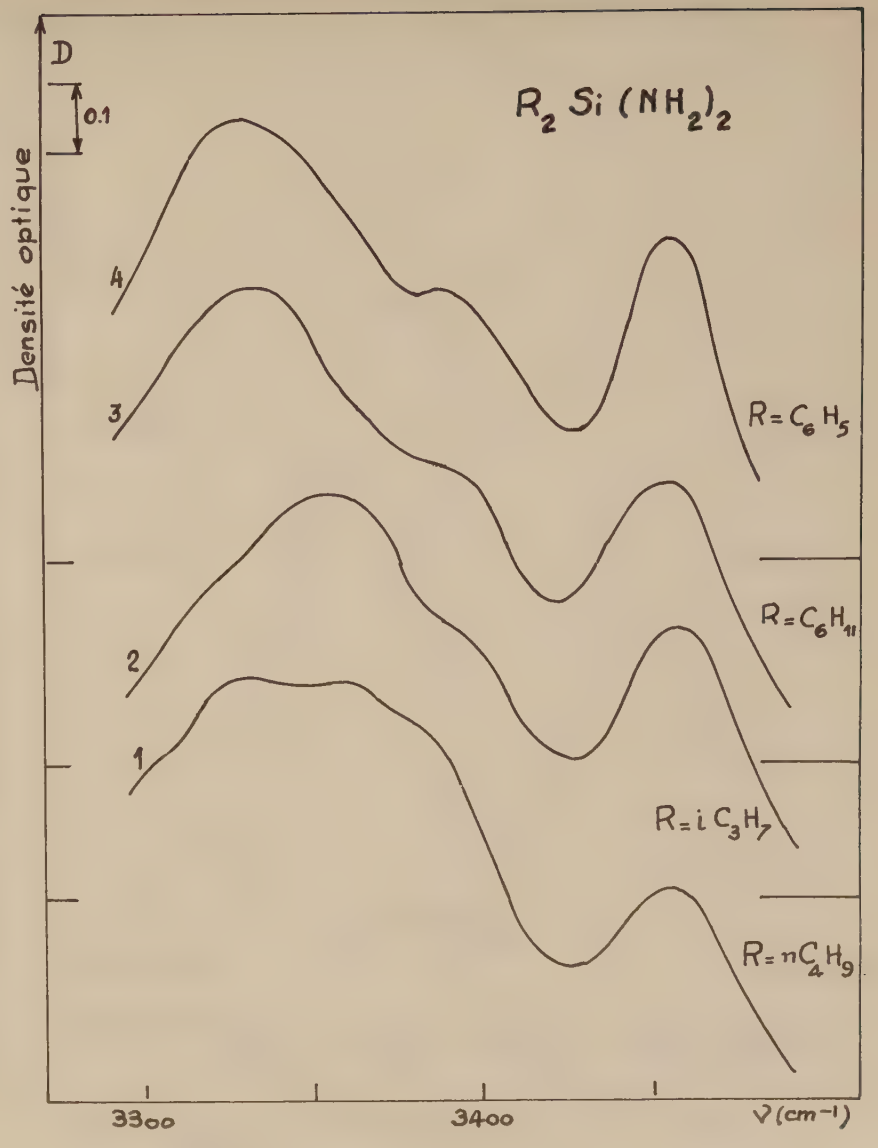


FIG. 7 - *Spectres IR de diaminosilanes en solution dans la pyridine*

1. 2. 3 : Concentration ; 1 mole/1. Epaisseur de cellule 0.2 mm.

4 : Concentration : 1 mole/1. Epaisseur de cellule : 0.1 mm

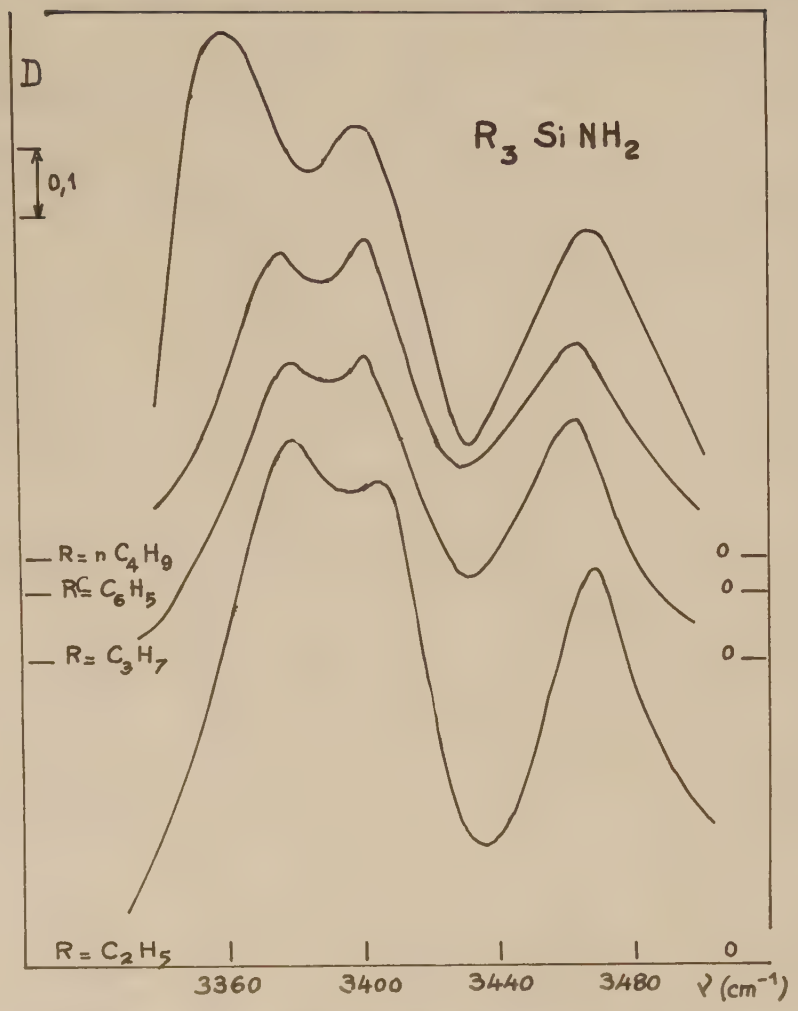


FIG. 8 : *Spectres IR de monoaminosilanes en solution dans l'éther butylique.*

Concentration : 1 mole/l. Epaisseur de cellule : 0,2 mm.

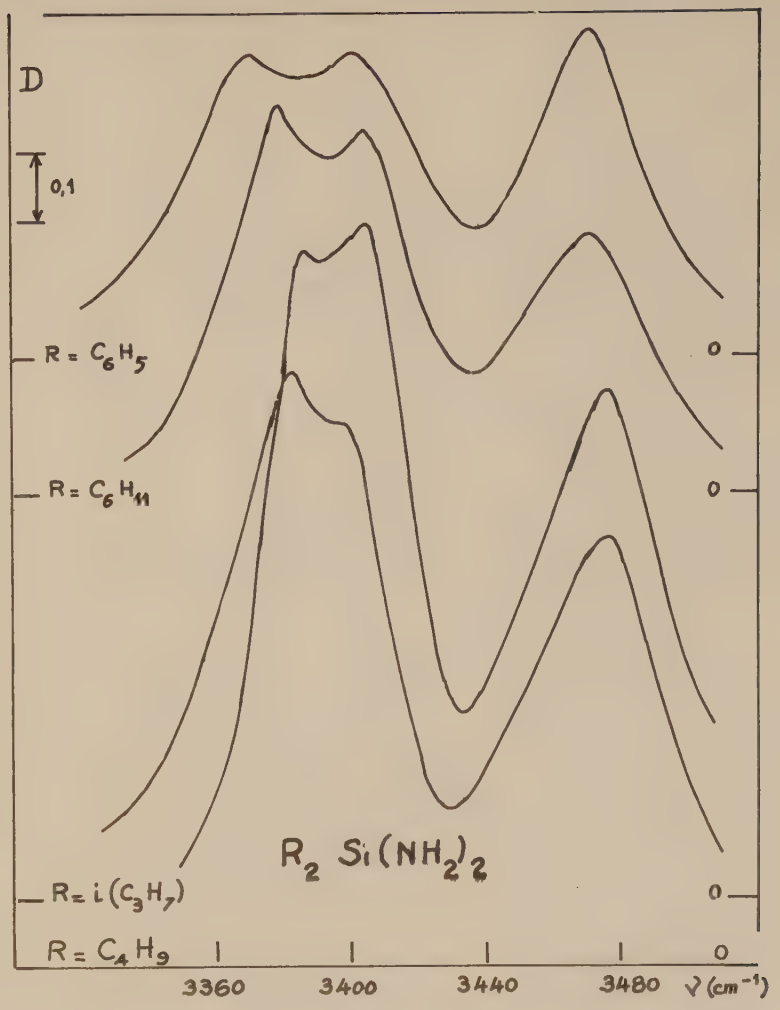


FIG. 9 : *Spectres IR de diaminosilanes en solution dans l'éther butylique.*

Concentration : 1 mole/l. Epaisseur de cellule : 0,2 mm

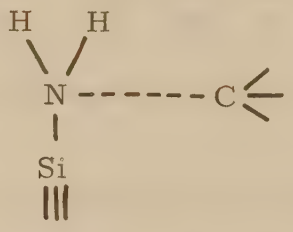
SOLVANTS / COMPOSES	CYCLO HEXANONE		DIOXANNE		ETHER BUTYLIQUE		ETHER ETHYLIQUE		TETRAHYDRO PYRANNE		PYRIDINE		TRIETHYL AMINE	
	Δν		Δν		Δν		Δν		Δν		Δν		Δν	
$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$	43		56		60		60		70		124		0 à + 20° 170 à - 60°	
$(CH_3)_2HSiNHSiH(CH_3)_2$			70		78		78		85		154		165	
	Δνa	Δνs	Δνa	Δνs	Δνa	Δνs	Δνa	Δνs	Δνa	Δνs	Δν	Δνs	Δν	Δν
$(C_2H_5)_3SiNH_2$	17	21	16	26	7	17	8	19	14	31	22	62	21	88
$(nC_3H_7)_3SiNH_2$	16	23	22	27	12	21	12	21	16	31	25	64	19	85
$(nC_4H_9)_3SiNH_2$	12	20	18	27	9	23			15	31	25	62	17	80
$(C_6H_5)_3SiNH_2$	29	37	39	45	19	44	21	40	35	51	35	105	29	131
$(nC_4H_9)_2Si(NH_2)_2$			22	25	5	19					27	74	18	101
$(C_6H_{11})_2Si(NH_2)_2$	19	28	23	31	11	25	14	28	19	35	29	70	23	95
$(C_6H_5)_2Si(NH_2)_2$	19	27	30	36	13	34	17	33	18	40	29	79	21	109
$(iC_3H_7)_2Si(NH_2)_2$			23	26	8	18					26	64	18	81

TABLEAU XI : Abaissements de fréquence observés sur les vibrations ν (NH) et ν (N_2) de silazanes, aminosilanes et diaminosilanes en solution dans des solvants accepteurs de protons.

silanes primaires $R_3Si(NH_2)_2$. Nous retrouvons la symétrie des deux groupements NH_2 qui semblent agir chacun comme s'ils étaient seuls.

B - Spectres des aminosilanes dans un solvant donneur de protons :

Nous avons vu que les composés à chainon Si-N peuvent jouer le rôle d'accepteur de protons. L'étude de ces différents composés en solution dans le chloroforme montre en effet un déplacement sensible des deux bandes observées avec le tétrachlorure de carbone. Le spectre de $(C_2H_5)_3SiNH_2$ en particulier montre deux bandes vers 3478 et 3401 cm^{-1} correspondant aux molécules libres et les bandes vers 3437 et 3371 cm^{-1} attribuées au complexe :



Un phénomène analogue se produit avec les autres aminosilanes étudiés. Les figures 10 et 11 indiquent le comportement de ces molécules vis-à-vis du chloroforme. Aucun donneur différent n'a pu être employé, car les donneurs habituellement utilisés (alcools, phénols, hydracides) détruisent les molécules aminosiliciées.

Les abaissements de fréquence observés sur les vibrations ν_a et ν_s sont rassemblés dans les tableaux XII et XIII.

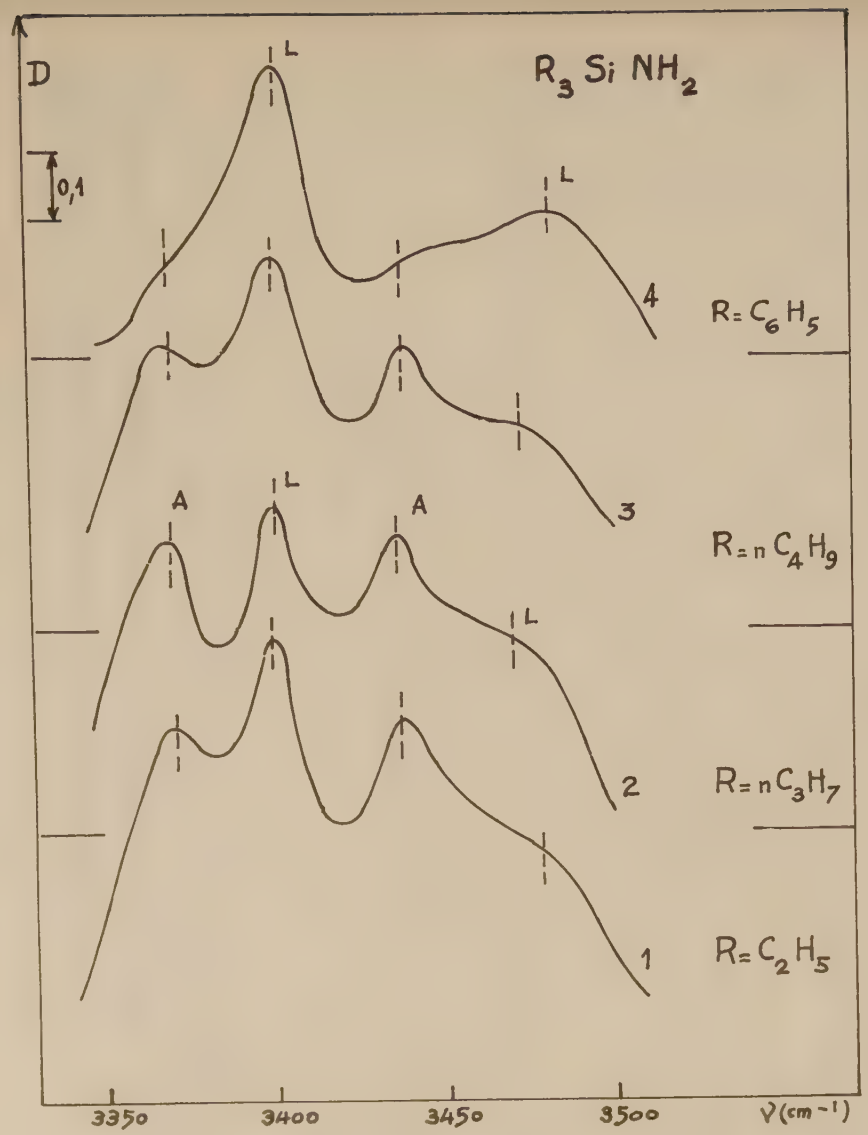


FIG. 10 - *Spectres IR de monoaminosilanes en solution dans le chloroforme.*

Epaisseur de cellule : 0,2 mm
1 : Concentration 3 moles/l
2. 3 : Concentration : 2 moles/l
4 : Concentration : 0,4 mole/l

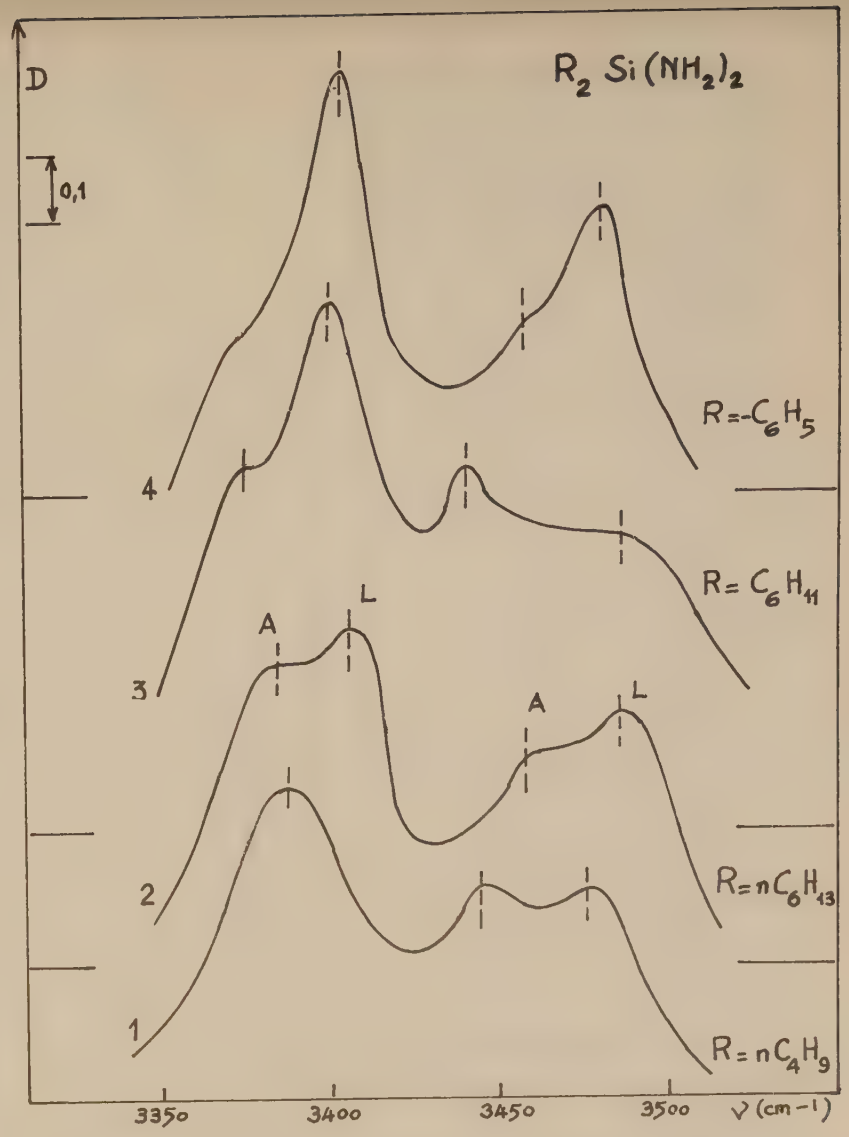


FIG 11 - *Spectres IR de diaminosilanes en solution dans le chloroforme*

Epaisseur de cellule : 0.2 mm
1 : Concentration : 3 moles/l.
2 et 3 : Concentration : 2 moles/l.
4 : Concentration : 0.4 mole/l.

	$(C_2H_5)_3SiNH_2$	$(nC_3H_7)_3SiNH_2$	$(nC_4H_9)_3SiNH_2$	$(C_6H_5)_3SiNH_2$
$\Delta\nu_a$	36	39	35	39
$\Delta\nu_s$	30	31	30	34

Tableau XII : Abaissements de fréquence observés sur les vibrations ν_a et ν_s des aminosilanes en solution dans le chloroforme.

	$(nC_4H_9)_2Si(NH_2)_2$	$(iC_3H_7)_2Si(NH_2)_2$	$(C_6H_{11})_2Si(NH_2)_2$	$(C_6H_5)_2Si(NH_2)_2$
$\Delta\nu_a$	36	40	31	31
$\Delta\nu_s$	23	28	23	33

Tableau XIII : Abaissements de fréquence observés sur les vibrations ν_a et ν_s des diaminosilanes en solution dans le chloroforme.

Nous noterons aussi que la bande $\nu_a^A(NH_2)$ subit un abaissement de fréquence supérieur à $\nu_s^A(NH_2)$, phénomène inverse de ce qui se passait avec les solvants accepteurs de protons.

L'analyse des abaissements de fréquence ne permet pas, comme pour les solvants accepteurs, de différencier les aminosilanes aliphatiques des aromatiques.

La bande ν(NH) de l'hexaméthylsilazane ne subit pas d'abaissement de fréquence lorsque ce composé est en solution dans le chloroforme. Nous ne pouvons conclure ici à l'effet stérique important du groupe CCl_3, l'étude n'ayant pas été suffisamment approfondie.

III - DISCUSSION DES RESULTATS

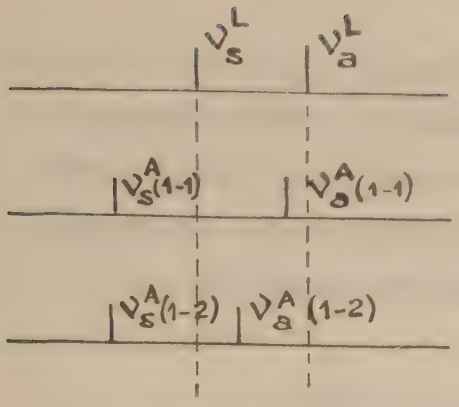
A - Cas des solvants accepteurs de protons

1°) Mise en évidence d'un complexe de type 1-1

a) Par la comparaison des abaissements de fréquence :

L'analyse des spectres traduit le comportement des aminosilanes primaires en solution dans les solvants basiques. La présence simultanée des bandes libres et associées montre l'existence d'un équilibre entre molécules complexées et molécules libres.

Nous avons tenté de déterminer à quel type de complexe correspondait la présence des bandes associées observées. Dans l'amino 2 pyrimidine (86), un complexe 1-2 se manifeste avec plusieurs solvants accepteurs de protons. Pour la parabromoaniline (82) en solution dans le dioxanne, Laurensan a mis en évidence un complexe 1-2 en enregistrant des spectres à basse température. On sait que le refroidissement favorise les associations moléculaires. A température ordinaire, l'amine aromatique est presque totalement associée au dioxanne sous forme de complexe 1-1, et les spectres présentent deux bandes associées $\nu_a^A(1\text{-}1)$ et $\nu_s^A(1\text{-}1)$, la bande symétrique étant plus



abaissée que l'antisymétrique. Pendant le refroidissement, la bande $\nu_a^A(1-1)$ disparaît, tandis que la bande notée $\nu_a^A(1-2)$ croît progressivement, la bande symétrique $\nu_s^A(1-1)$ se modifie à peine.
La différence de fréquence $\left[\nu_s^A(1-2) - \nu_s^L\right]$ devient égale à $\left[\nu_a^A(1-2) - \nu_a^L\right]$. Cette modification de la bande antisymétrique est considérée comme caractéristique de la formation d'un complexe 1-2.

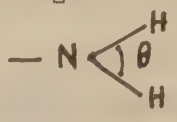
Nous avons utilisé la même méthode pour étudier le triéthylaminosilane dans l'éther butylique en refroidissant jusqu'à - 70°. Mais nous n'avons observé aucune modification de la bande $\left[\nu_a^A(NH_2)\right]$ 1-1 Ce résultat montre que seul un proton du groupe amine primaire des aminosilanes participe à la formation d'un complexe.

b) Par le calcul :

Nous avons tenté de vérifier ce résultat en raisonnant sur les constantes de force du groupe NH_2. En effet, en solution diluée dans CCl_4, les deux liaisons NH d'une molécule aminosiliciée ont un comportement identique, et par conséquent, des constantes de force du même ordre de grandeur. Par contre, en présence d'accepteur de protons, on peut envisager la protonation par un seul ou par les deux hydrogènes du groupe amino.

Dans le premier cas, le complexe 1-1 formé entraîne une dissymétrie des deux NH, dissymétrie qui se traduit par l'existence d'une constante de force pour chacun d'eux, alors que dans le complexe 1-2 les valeurs des constantes seraient identiques.

Nous avons effectué le calcul de ces constantes en utilisant la méthode de calcul de Laurensan (82) (87) (90) pour le groupe NH_2 de la parabromoaniline. Les fréquences ν_a et ν_s expérimentales permettent par les équations de Linett de calculer l'angle θ :



$$\frac{(\nu_s)^2}{(\nu_a)^2} = \frac{m_N + m_H (1 + \cos\theta)}{m_N + m_H (1 - \cos\theta)}$$

m_H et m_N sont les masses atomiques des atomes d'hydrogène et d'azote, θ l'angle $\widehat{HNH}$, ν_s et ν_a les fréquences de vibration du groupement NH_2.

A partir des valeurs expérimentales pour ν_a et $\nu_s(NH_2)$ du triéthylaminosilane, nous avons trouvé θ voisin de 108° 7'. La valeur de l'angle θ ainsi calculée permet d'obtenir les constantes de forces f_{11} et f_{22}, qui sont solutions de l'équation du second degré :

$$F^2 - \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\mu_H + \mu_N} F + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\mu_N + \mu_H)^2 - \mu_N^2 \cos^2\theta} = 0$$

dans laquelle λ_1 et λ_2 sont donnés par l'expression : $= \frac{4\pi^2 \nu^2 c^2}{\mathcal{N}}$ pour les valeurs ν_a et ν_s du vibrateur NH_2, $\mu_{H=1}$, $\mu_N = \frac{1}{14}$

Cette équation permet de calculer les constantes de forces f_{11} et f_{22} des deux liaisons NH du groupement NH_2, en négligeant les interactions des deux hydrogènes. Si les deux liaisons NH sont identiques, ou très peu différentes, le discriminant est nul ; cependant, les approximations faites peuvent conduire à un résultat absurde : le discriminant de l'équation devenant alors négatif.

Sous cette réserve, dans le cas d'un complexe 1-1 ou les perturbations de fréquence sont suffisamment fortes pour que les approximations précédentes soient raisonnables, les solutions de cette équation du second degré donnent les deux valeurs des constantes de force cherchées. Par exemple, pour le triéthylaminosilane $(C_2H_5)_3SiNH_2$ dans la pyridine $\nu_a = 3451\ cm^{-1}$

$\nu_s = 3359\ cm^{-1}$

On trouve : $f_{11} = 6,65 \quad 10^{-5}$ dyne cm^{-1}

$f_{22} = 6,02 \quad 10^{-5}$ dyne cm^{-1}

Les valeurs déterminées confirment pour les solvants entraînant une forte perturbation l'existence d'un complexe 1-1. Par contre, dans les éthers oxydes, le calcul conduit au cas évoqué ci-dessus ; la valeur négative du discriminant ne permet pas de conclure.

c) Par la considération des variations de ν_a et $\nu_s(NH_2)$ en fonction de ν (NH) du pyrrole.

Pour chaque aminosilane en solution dans divers solvants polaires, nous avons porté sur un graphique $\nu_a(NH_2)$ ou $\nu_s(NH_2)$ en fonction de ν (NH) du pyrrole (88). L'ordonnée de chaque point représente la fréquence $\nu_a(NH_2)$ ou $\nu_s(NH_2)$ de l'aminosilane étudié, et son abscisse représente la fréquence ν (NH) du pyrrole dans le même solvant. Pour chacune des vibrations $\nu_a(NH_2)$ ou $\nu_s(NH_2)$, les points se répartissent sur deux droites (figure 12). Pour tous les amino et diaminosilanes primaires, on obtient des graphiques analogues.

On remarque que la fréquence de vibration $\nu_a(NH_2)$ reste pratiquement constante alors que la fréquence $\nu_s(NH_2)$ est très sensible à la nature du solvant. On a montré qu'un tel résultat est en accord avec l'hypothèse d'un complexe 1-1.

En effet, dans un tel complexe, les deux liaisons N-H sont dissymétriques, chacune tend à avoir sa propre constante de force. Une des bandes observées correspond surtout au vibrateur NH libre, l'autre au vibrateur NH associé. Le diagramme de la variation de $\nu_s(NH_2)$ en fonction de ν_{NH} du pyrrole traduit ce phénomène. Dans le cas d'un complexe 1-2, on observerait une variation simultanée de $\nu_a(NH_2)$ et $\nu_s(NH_2)$.

Ce graphique montre donc qu'un seul des vibrateurs NH paraît associé et représente les variations des fréquences $\nu(NH_2)$ des aminosilanes étudiés en fonction des perturbations imposées aux constantes de force, perturbations qui sont ici exprimées par les différentes fréquences ν_{NH} du pyrrole.

En résumé, il semble donc que, par l'utilisation de ce faisceau de méthodes, on trouve confirmation qu'un seul des hydrogènes du groupe $\equiv SiNH_2$ est mis en jeu dans la manifestation des propriétés acides de ce groupement.

2°) Comparaison des différents aminosilanes :

Nous allons examiner le comportement des différents aminosilanes les uns par rapport aux autres dans un même solvant, et essayer de relier l'effet de l'environnement du groupement $\equiv SiNH_2$ aux différences spectrales observées.

a) Examen des $\Delta\nu$:

Il semble que l'examen des valeurs des $\Delta\nu$ mesurés met en évidence l'acidité nettement plus grande de l'hexaméthylsilazane et du tétraméthylsilazane par rapport aux aminosilanes primaires (Tableau XI et figure 13).

A l'intérieur d'une même série R_3SiNH_2, nous pouvons remarquer l'influence des effets électroniques du groupe R sur l'acidité des aminosilanes et distinguer le triphénylaminosilane des aminosilanes aliphatiques. On note un abaissement de fréquence du même

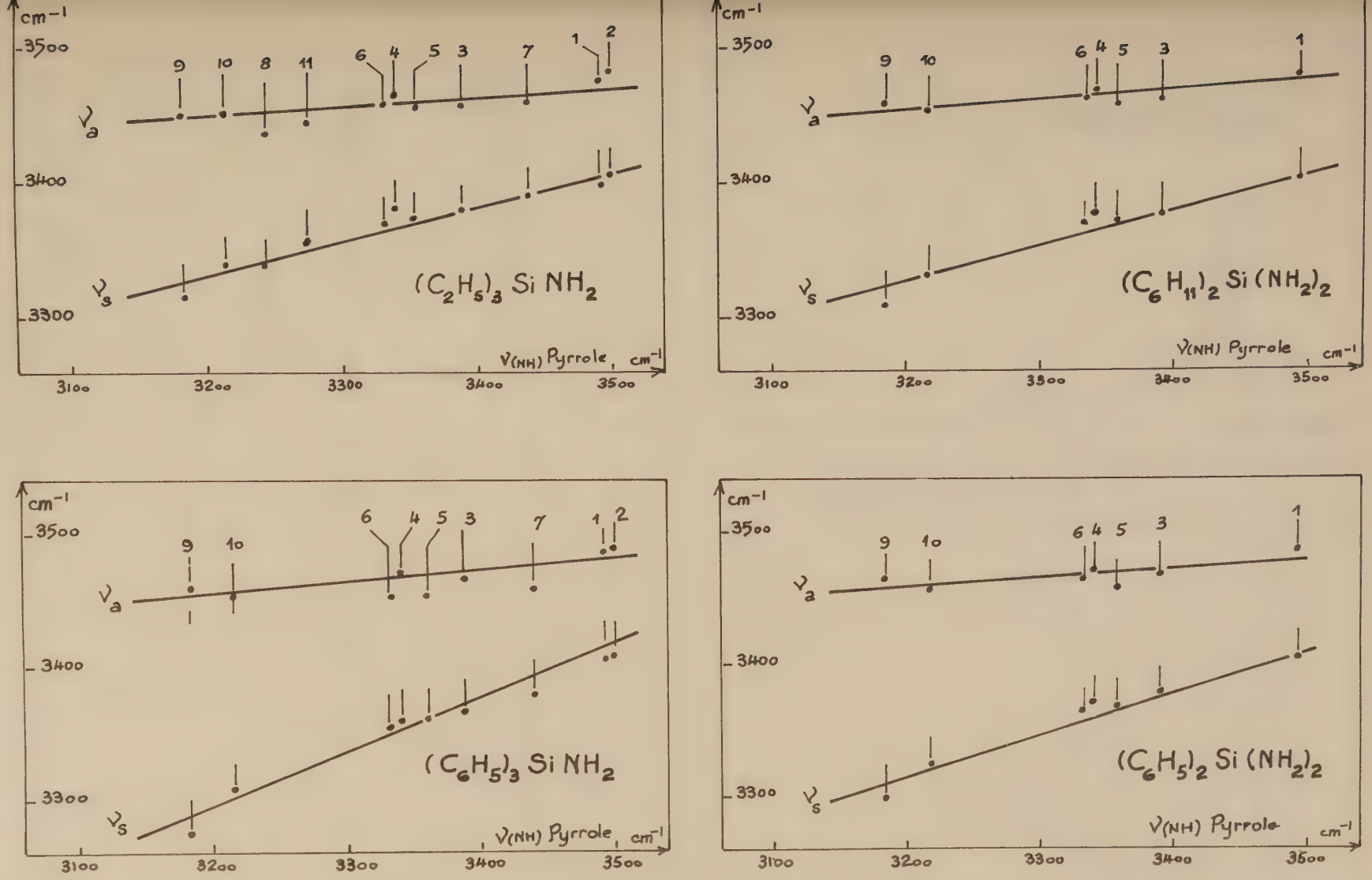


FIG 12 - *Variations des fréquences ν_a (NH_2) et ν_s (NH_2) d'amino et diaminosilanes en solution dans différents solvants en fonction des fréquences ν (NH) du pyrrole dans les mêmes solvants*

1 - Tétrachlorure de carbone ; 2 - Hexane ; 3 - Cyclohexanone ; 4 - Ether butylique ; 5 - Dioxanne ; 6 - Tétrahydropyranne ; 7 - Acétonitrile ; 8 - Diméthylsulfoxyde ; 9 - Triéthylamine ; 10 - Pyridine ; 11 - Tétraméthylurée

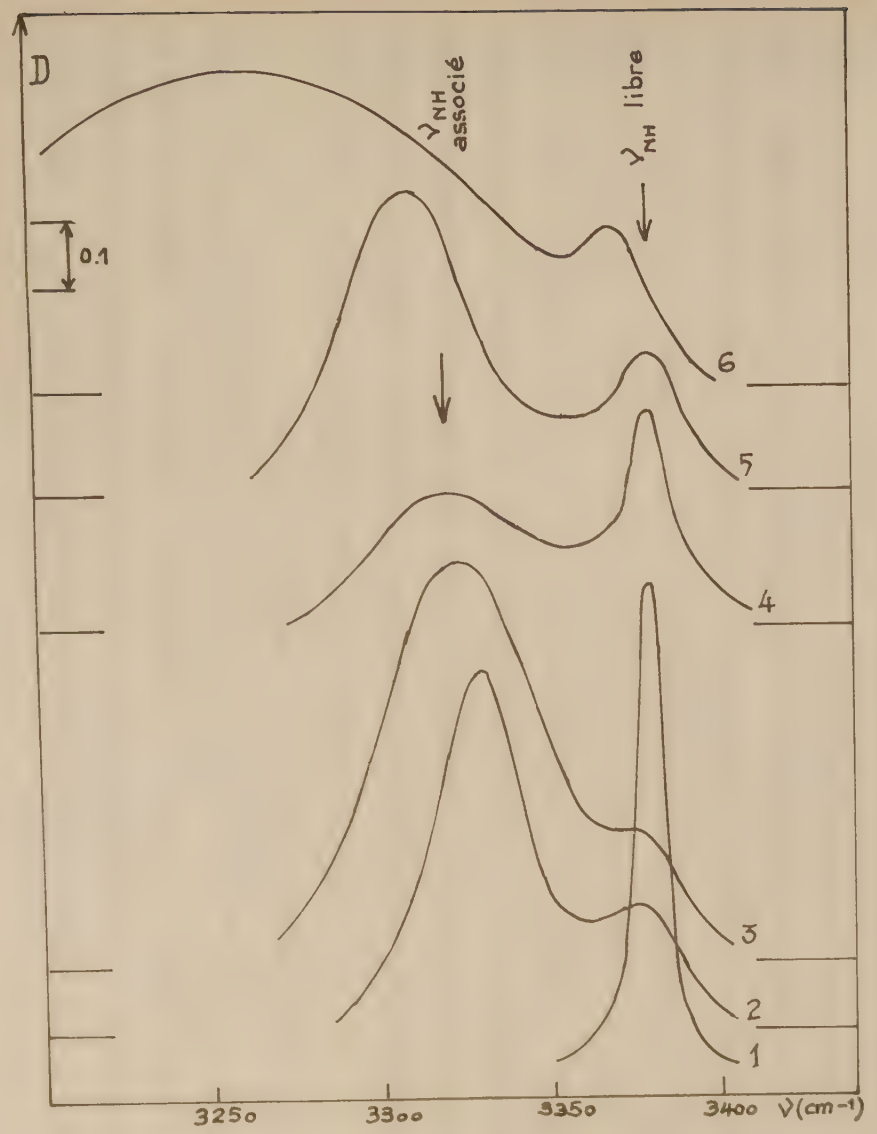


FIG. 13 - *Spectres IR de l'hexaméthylsilazane en solution dans divers solvants.*

1 - Tétrachlorure de carbone ; 2 - Cyclohexanone ; 3 - Dioxanne ; 4 - Ether butylique ; 5 - Tétrahydropyranne ; 6 - Pyridine.
Concentration : 1 mole/l. Epaisseur de cellule : 0,2 mm.

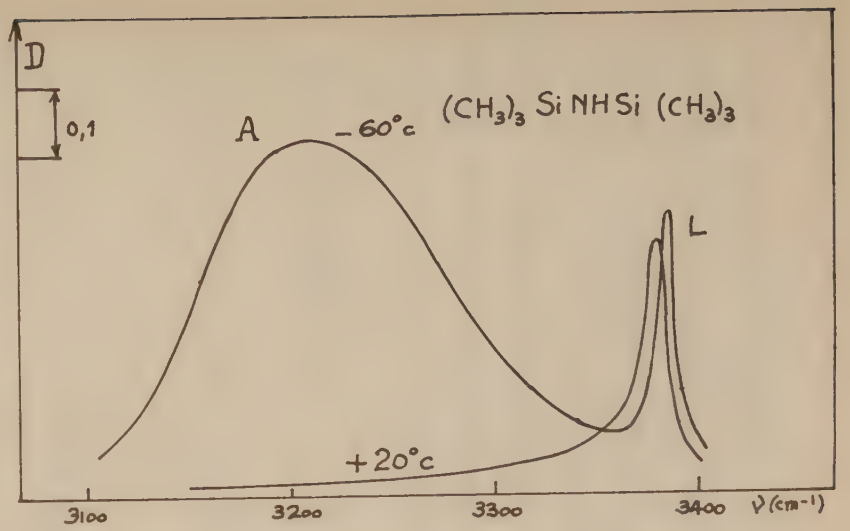


FIG. 14 - *Influence de la température sur le spectre de l'hexaméthylsilazane en solution dans la triéthylamine.*
Concentration : 1 mole/l. Epaisseur : 0,2 mm.

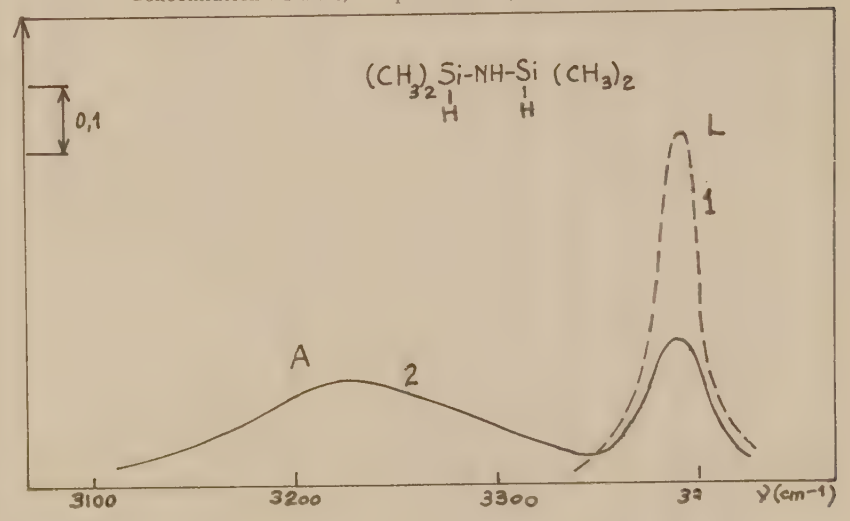


FIG. 15 - *Spectres IR du tétraméthylsilazane en solution.*

1 - Dans le tétrachlorure de carbone
2 - Dans la triéthylamine
Concentration : 1 mole/l. Epaisseur de cellule : 0.2 mm.

ordre de grandeur pour les triéthyl, tripropyl et tributylaminosilanes, bien que la variation de l'effet inductif du groupement éthyle au groupement butyle ne soit pas négligeable. Le caractère acide des protons, ainsi mis en évidence, confirme le rôle de relais électronique de l'atome de silicium entre le doublet de l'azote et les substituants organiques. Une conclusion analogue a été obtenue avec les diamines $R_2Si(NH_2)_2$ et conduit au classement ci-dessous par ordre d'acidité décroissante (89)

$$(CH_3)_2HSiNHSiH(CH_3)_2 > (CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3 > (C_6H_5)_3SiNH_2 >$$

$$(C_6H_5)_2Si(NH_2)_2 > (C_6H_{11})_2Si(NH_2)_2 > (nC_3H_7)_3SiNH_2 > (C_2H_5)_3SiNH_2$$

b) Examen des intensités :

Nous avons seulement raisonné jusqu'à présent sur les valeurs de $\Delta\nu$ pour classer les différents composés étudiés. Les intensités des bandes associées donnent également des renseignements complémentaires sur l'acidité des aminosilanes. En effet, nous avons observé de façon générale que l'intensité des bandes associées croît en même temps que le $\Delta\nu$. Ce fait est en accord et confirme le classement des aminosilanes que nous avons proposé. Cependant, lorsque le solvant est la triéthylamine, la considération du $\Delta\nu$ ou des intensités ne donne pas le même résultat. Nous avons tenté d'interpréter cette contradiction apparente en examinant les spectres d'une série d'aminosilanes en solution dans des mélanges hexane-triéthylamine.

Lors de la mise en solution, les molécules d'accepteurs tendent à interagir avec les hydrogènes acides liés à l'azote de l'aminosilane. Cependant, comme nous l'avons vu, des bandes libres subsistent toujours plus ou moins. Nous raisonnerons sur les valeurs du rapport r du nombre total de groupement NH_2 présent en solution à

celui des molécules d'accepteur (ici la triéthylamine).

$$r = \frac{\text{Nombre de groupements } NH_2}{\text{Nombre de molécules d'accepteur}}$$

Pour que toute comparaison ait un sens, nous relevons la valeur de ce rapport pour chaque aminosilane dans les conditions suivantes :

- pour une même concentration en groupement NH_2
- à égale intensité des bandes libres et associées.

Nous nous plaçons dans l'hypothèse ou le rapport des coefficients d'extinction moléculaire de la bande libre et de la bande associée est constant pour tous les dérivés étudiés.

Pour un composé très acide, s'associant presque totalement, il suffit d'une faible quantité d'accepteur pour atteindre très vite l'égale intensité des bandes libres et associées ; au contraire, si l'aminosilane est faiblement acide, il faut une quantité plus importante d'accepteur pour atteindre cet équilibre ; donc, au composé le plus acide correspond la plus grande valeur de ce rapport.

Nous avons déterminé les limites suivantes du rapport r, entre lesquelles se produit l'égale intensité des bandes libres et associées, pour un certain nombre de dérivés.

$0,67 < r < 1,16$	$(C_2H_5)_3SiNH_2$
$0,20 < r < 0,86$	$(nC_3H_7)_3SiNH_2$
$0,52 < r$	$(C_6H_{11})_2Si(NH_2)_2$
$r < 0,53$	$(C_6H_5)_2Si(NH_2)_2$
$0,11 < r < 0,22$	$(C_6H_5)_3SiNH_2$

Il apparaît donc que le plus faible rapport est déterminé pour $(C_6H_5)_3SiNH_2$ alors que l'on attendrait au contraire, pour ce composé, une très grande possibilité d'association.

Nous interprétons cette apparente contradiction par l'encombrement stérique de la triéthylamine. Cet encombrement a déjà été signalé par d'autres auteurs. Huong (75), étudiant les solutions d'heptyne-1 dans la triéthylamine, constate une très faible intensité du massif associé et mesure un $\Delta\nu$ ($\equiv$C-H) très important. Cet effet stérique serait encore plus fort dans la tributylamine.

De notre côté, nous avons observé que la bande ν (NH) de l'hexaméthylsilazane $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ ne subit aucun abaissement ni dédoublement à température ordinaire. Nous avons vérifié en opérant à basse température qu'une forte bande associée apparaît, comme le montre la figure 14.

Au contraire, pour le tétraméthylsilazane, plus dégagé, une bande associée avec la triéthylamine se manifeste dès la température ordinaire (figure 15). Ces résultats confirment l'existence du fort encombrement stérique de la triéthylamine.

QUATRIEME PARTIE

REACTIVITE DES AMINOSILANES

CHAPITRE I

L'importante polarisation de la liaison Si-N favorise les attaques des réactifs nucléophiles au niveau du silicium. De plus, nous avons montré que les hydrogènes liés à l'azote possédaient un caractère nettement acide. Par conséquent, les molécules aminosiliciées sont extrêmement réactives.

Nous décrirons les principales réactions afin de situer les domaines qui ont été étudiés et de caractériser ainsi l'ensemble des propriétés chimiques des aminosilanes.

I - COMPOSES OXYGENES.

1°) L'eau :

L'eau détruit la plupart des composés aminosiliciés. On observe la rupture de la liaison Si-N avec formation de silanol dont l'évolution conduit ultérieurement au siloxane (92) ; par exemple :

$$(C_2H_5)_3SiNH_2 + H_2O \longrightarrow (C_2H_5)_3SiOH + NH_3$$

2°) Les alcools et les phénols :

L'action des alcools et des phénols sur les composés aminosiliciés constitue une excellente méthode de préparation des alcoxy- et phénoxysilanes (92) (93) (94) (95) :

$$R_3SiNH_2 + R'OH \longrightarrow R_3SiOR' + NH_3$$

La facilité avec laquelle se fait cette réaction a entraîné l'utilisation de l'hexaméthylsilazane et d'autres aminosilanes pour bloquer les fonctions hydroxyles d'un certain nombre de composés. Ce bloquage permet d'effectuer sur ces molécules, soit des réactions qui auraient modifié les fonctions protégées (96), soit des séparations grâce à l'augmentation de masse moléculaire et la suppression de liaison hydrogène (chromatographie gazeuse en particulier) voire même des études de configuration (97).

3°) Les acides organiques :

Les acides organiques et les anhydrides d'acides donnent lieu à la formation de carboxylates siliciés accompagnés du sel d'ammonium de l'acide ou d'un amide, par exemple :

$$(C_2H_5)_3SiNH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow (C_2H_5)_3SiO\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 + CH_3CONH_2$$

II - COMPOSES AZOTES

Nous rappellerons la réaction de double échange déjà rencontrée plus haut à propos des amines :

$$\equiv SiNH_2 + R'NH_2 \rightleftharpoons \equiv SiNHR' + NH_3$$

Les hydrazines et les sulfamides réagissent aussi sur les composés aminosiliciés (98).

III - REACTION AVEC LES HYDRACIDES ET LES ACIDES DE LEWIS.

Tous les hydracides halogénés coupent la liaison Si-N en régénérant le dérivé halogénosilicié.

Nous ne développerons pas l'action des trihalogénures de bore, ni celle d'un grand nombre d'autres dérivés halogénés comme les agents de chloruration : PCl_5, etc... qui scindent tous la liaison Si-N (99).

Si l'on fait exception des acides organiques, nous ne trouvons pas, dans la littérature, de réactions des composés aminosiliciés mettant en jeu les fonctions trivalentes carbonées (ester lactone).

CHAPITRE II

ETUDE DE REACTIONS NOUVELLES DES AMINOSILANES DANS LE CAS PARTICULIER DES SILAZANES.

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats que nous avons obtenus dans le domaine de la réaction de molécules aminosiliciées sur les esters et les lactones. Nous avons développé tout particulièrement le cas de l'hexaméthylsilazane dont nous rapportons ci-dessous le mode d'action.

Action de l'hexaméthylsilazane sur les esters et lactones.

L'action des composés aminosiliciés sur les dérivés carbonylés a fait l'objet de très peu de travaux (100). MM. Calas, Duffaut et Dupin ont étudié (101) (102) le comportement de quelques cétones non énolisables vis-à-vis des silazanes et des N-alkylaminosilanes. En particulier, l'hexaméthylsilazane réagit sur la benzophénone en présence de catalyseur, et conduit avec de bons rendements à de l'hexaméthylsiloxane et de la diphényl méthane-imine. Cette réaction revient à un échange oxygène-azote, que l'on peut interpréter par la grande affinité du silicium pour l'oxygène.

En ce qui nous concerne, nous avons envisagé l'action de ce réactif sur quelques esters et lactones.

1°) Action sur le benzoate de méthyle :

Le maintien au reflux d'un mélange benzoate de méthyle-hexaméthylsilazane ne conduit à aucune réaction, même en présence de catalyseur (Al_2O_3, TiO_2, $ZnCl_2$...). Par contre, à l'autoclave, on observe une forte évolution d'ammoniac. Le fractionnement du mélange conduit à isoler deux fractions principales :

- La première contenant des produits légers : son analyse par chromatographie phase gazeuse a montré la présence de méthoxytriméthylsilane, d'hexaméthylsiloxane et d'hexaméthylsilazane.

- L'analyse de la seconde fraction, dont le point d'ébullition est voisin de celui du benzoate de méthyle, montre qu'elle est composée de benzoate de méthyle et de benzonitrile.

Ces résultats, que nous détaillons plus bas dans la partie expérimentale, sont représentés par les équations suivantes :

$$C_6H_5C(=O)OCH_3 + HN[Si(CH_3)_3]_2 \longrightarrow [(C_6H_5-C(=O)N[Si(CH_3)_3]_2] + CH_3O$$

$$2\ CH_3OH + HN[Si(CH_3)_3]_2 \longrightarrow 2\ CH_3OSi(CH_3)_3 + NH_3$$

$$C_6H_5C(=O)N[Si(CH_3)_3]_2 \longrightarrow C_6H_5CN + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$$

Soit au total :

$$C_6H_5C(=O)OCH_3 + \frac{3}{2}\ HN[Si(CH_3)_3]_2 \longrightarrow C_6H_5CN + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$$
$$+ CH_3OSi(CH_3)_3 + \frac{1}{2}NH_3$$

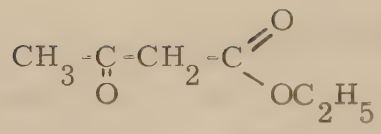
Ces réactions sont à rapprocher de l'action de l'hexaméthylsilazane sodé sur une série de composés carbonylés : benzoate, anhydride benzoïque, chlorure de benzoyle, effectuée par Wannagat et

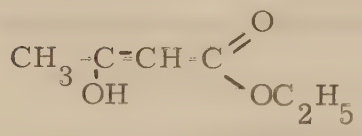
Rochow. Ces auteurs ont signalé la formation d'un amide silicié dont ils ont discuté sans pouvoir la déterminer la structure amide ou imidoéther. Ce composé, par décomposition thermique, donne du benzonitrile et de l'hexaméthylsiloxane.

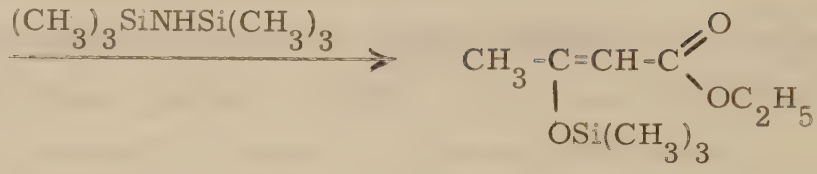
Le mécanisme suivant a été proposé :

Le rapprochement de ces deux résultats est en faveur du mécanisme que nous proposons pour expliquer la formation de nitrile à partir de l'action de l'hexaméthylsilazane sur le benzoate de méthyle. Nous avons essayé d'étendre cette réaction aux esters aliphatiques. Les essais effectués ont été négatifs : aucune réaction n'est décelable.

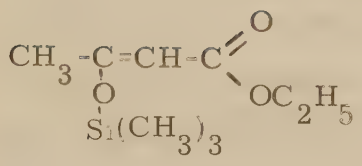
Nous avons d'autre part, mis en évidence une réaction du même type avec l'acétoacetate d'éthyle. Les résultats obtenus semblent montrer que le schéma réactionnel est le suivant :

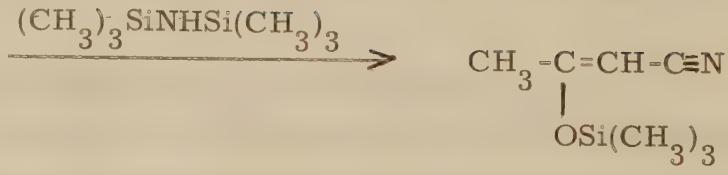






(I)

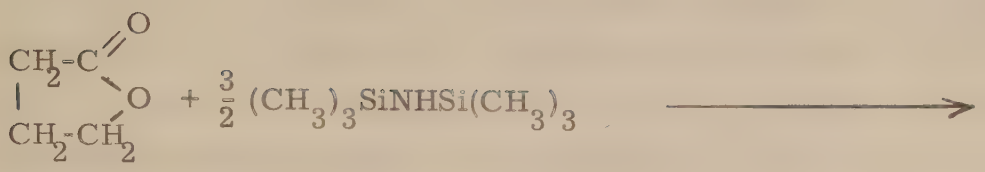


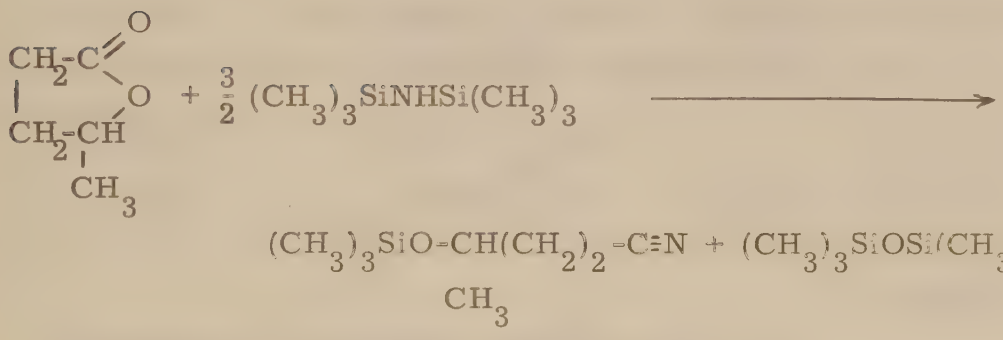


(II)

2°) Cas des lactones

Les réactions ont été effectuées à l'autoclave en présence d'un excès d'hexaméthylsilazane comme dans les cas précédents. L'étude des produits des réactions nous amène à proposer les schémas ci-dessous mettant en évidence des réactions du même type que précédemment :





PARTIE EXPERIMENTALE

A - Action de l'hexaméthylsilazane sur le benzoate de méthyle :

1°) Essai à pression atmosphérique :

Nous avons chauffé au reflux pendant douze heures le mélange : - benzoate de méthyle 10,2 g
- hexaméthylsilazane 12 g

On récupère par distillation les produits initiaux.

2°) Essais à l'autoclave :

Nous avons tenté plusieurs essais : aucune réaction n'a lieu avant 250° Nous donnons ci-dessous deux exemples des nombreux essais effectués.

Essai A :	Benzoate de méthyle	13,6 g
	Hexaméthylsilazane	35 g
	Température	300°
	Durée de chauffage	16 heures.

A l'ouverture de l'autoclave, on observe un dégagement d'ammoniac et on recueille 47,4 g de produit brut. Le fractionnement donne :

Fraction 1 : Têtes	Eb_{764} jusqu'à 124	p=31,7 g
Fraction 2 : Intermédiaire	$124 \underset{/760}{<} Eb < 95°_{18}$	p=2 g
Fraction 3 :	Eb_{18} = 95-98°	p=9,5 g
Fraction 4 : Queues	$Eb_{18} > 100°$	p=1,8 g

Essai B :

Nous avons essayé d'employer des oxydes de thorium, titane et cerium dont on connait l'action catalytique dans la réaction des esters sur les amino-carbonés. Les proportions de produits de départ sont les suivantes :

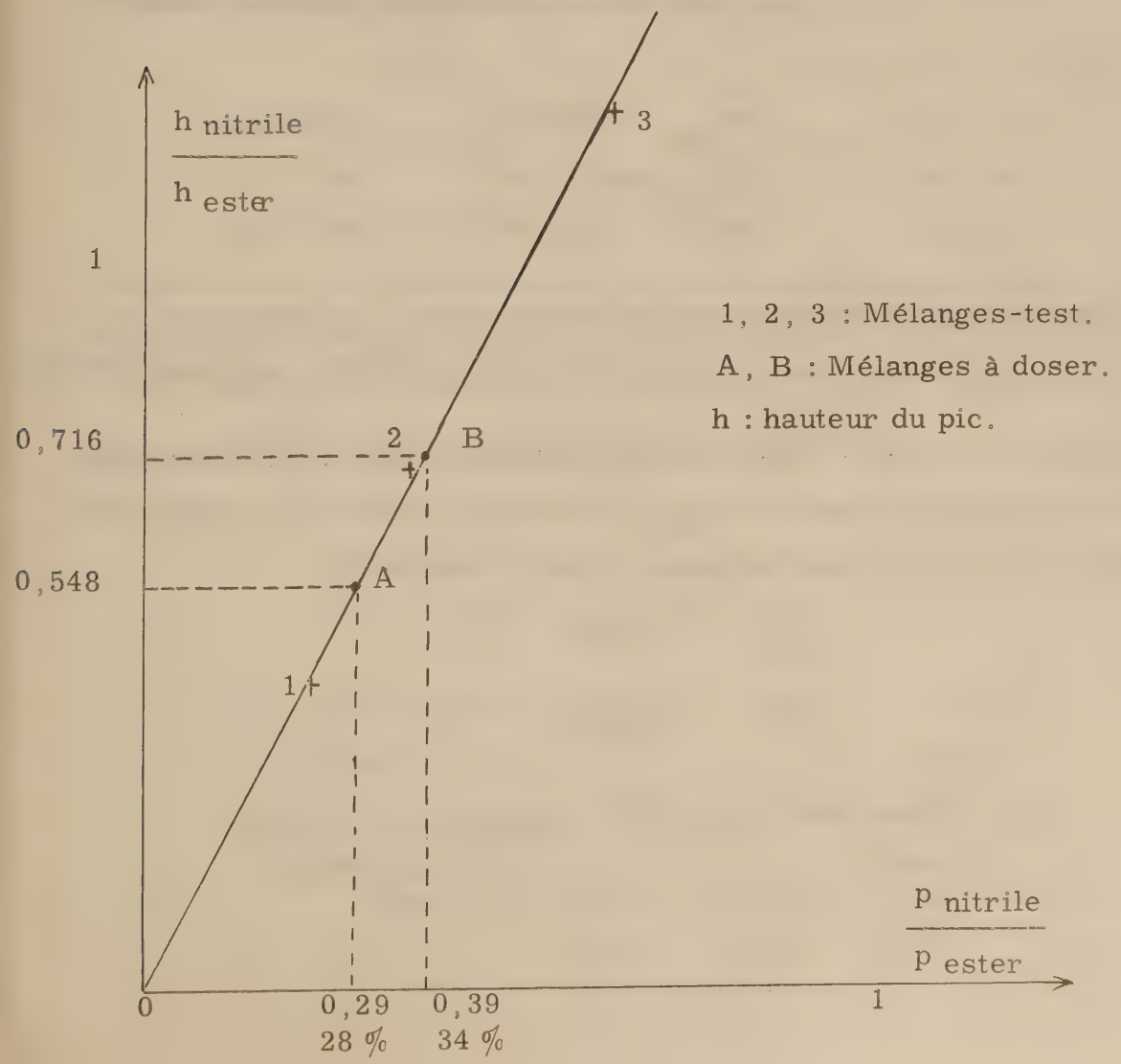
Benzoate de méthyle	13,6 g
Hexaméthylsilazane	36 g
ThO_2, TiO_2, CeO_2	0,7 g
Température	300°
Durée de chauffage	16 heures.

A l'ouverture de l'autoclave, nous observons un dégagement d'ammoniac et nous réalisons la distillation fractionnée du mélange obtenu :

Fraction 1 :	Eb_{760} jusqu'à 125°	p=25,5 g
Fraction 2 :	$125_{760} < Eb < 100_{28}$	p=4,9 g
Fraction 3 :	Eb_{30} = 100-105°	p=8,9 g
Fraction 4 : Queues	$Eb_{30} > 120°$	p=1,9 g

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des diverses fractions a été réalisée. Nous avons pu ainsi mettre en évidence que la fraction 3 était constituée d'un mélange de benzoate de méthyle et de benzonitrile, les deux produits ayant des points d'ébullition trop proches pour pouvoir être séparés par distillation. Nous avons dosé la quantité de benzonitrile formé dans chacun des deux essais A et B, en comparant les mélanges à doser à une série de mélanges-test (figure 16).

L'essai A conduit à un mélange contenant 28 % en moles de nitrile dans la fraction intéressée et l'essai B à un mélange contenant 34 %.



B - Action de l'hexaméthylsilazane sur les lactones :

Nous opérons toujours à l'autoclave.

Cas de la γ valerolactone :

Les conditions opérationnelles sont les suivantes :

γ valerolactone	15 g
hexaméthylsilazane	40 g
Température	290° C
Durée de chauffage	15 heures

A l'ouverture de l'autoclave, nous avons observé un dégagement d'ammoniac, et recueilli 51,6 g de produit brut.

Par distillation, nous avons isolé les fractions suivantes :

Fraction 1 :	Eb_{760} : 100-105°	p=25,6 g
Fraction 2 :	Eb_{25} jusqu'à 105°	p=5 g
Fraction 3 :	Eb_{25} : 103-104°	p=17,4 g

La fraction 1 est constituée d'hexaméthylsiloxane. La fraction 3 correspond au composé silicié $(CH_3)_3SiOCH(CH_3)-(CH_2)_2-C\equiv N$ (rendement : 70 %) et contient un peu de γ valerolactone qui n'a pas réagi. On purifie par chromatographie préparative cette fraction et on isole le produit silicié dont les caractéristiques physiques sont les suivantes :

$$n_D^{20} = 1,4190$$

$$d_4^{20} = 0,8675$$

R_M Calculé pour $C_8H_{17}ONSi$ 49,31

Trouvé 49,26

Analyse $C_8H_{17}OSiN$:

Calc. % :	C 56,14	H 9,94	N 8,10	Si 16,37
Tr. :	56,46	9,93	8,47	16,22

Le spectre infrarouge présente une bande d'absorption vers 2230 cm^{-1} $\pm$ 2 caractéristique de la vibration de valence $\nu_{(C\equiv N)}$.

Cas de la γ butyrolactone :

En partant des proportions suivantes :

γ butyrolactone 17,2 g

Hexaméthylsilazane 56 g

et en suivant un mode opératoire identique, nous avons obtenu après distillation les fractions suivantes ;

Fraction 1 : Têtes : Eb_{760} : 90 à 105° p=35,3 g

Fraction 2 : Eb_{28} jusqu'à 98° p=2 g

Fraction 3 : Eb_{28} : 96° p=22,7 g

Après identification de la fraction 1 à de l'hexaméthylsiloxane, nous avons purifié la fraction 2 par chromatographie préparative. Nous avons isolé ainsi le composé $(CH_3)_3SiO(CH_2)_2-C\equiv N$ (rendement : 73 %). Ses caractéristiques physiques sont les suivantes :

n_D^{20} : 1,4165

d_4^{20} : 0,886

R_M Calculé pour $C_7H_{15}ONSi$ 44,68

Trouvé 44,51

Analyse $C_7H_{15}ONSi$:

Calc. % :	C 53,50	H 9,55	N 8,91	Si 17,83
Tr. :	53,49	9,43	8,79	17,61

Le spectre infrarouge présente également une absorption vers 2230 cm^{-1} attribuable à la vibration $\nu_{(C\equiv N)}$.

CONCLUSION.

Nous avons montré dans les cas particuliers de l'hexaméthylsilazane que ce type de réactif silicié réalise le passage direct du groupe ester-organique au groupe nitrile. Dans les cas des esters β cétoniques et des lactones, cette transformation a lieu mais est plus complexe, des composés O. siliciés apparaissant simultanément.

Ces réactions sont extrêmement intéressantes, elles ouvrent des perspectives nouvelles que nous n'avons pu développer dans le cadre de nos recherches. Elles font l'objet actuellement de développements au laboratoire.

APPENDICE

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Les caractéristiques des spectrographes que nous avons utilisés sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Région spectrale (en cm^{-1})	Marque	Prisme ou Réseau	Largeur spectrale de fente (cm^{-1})	Erreur (en cm^{-1})	Etalonnage
3500 à 2500	Leitz Perkin Elmer 112 P.E. 112 G	300 t/mm	1	$\pm$ 1	NH_3 et CH_4
		LiF	4	$\pm$ 2	
		Prisme + Réseau	2	$\pm$ 1	
2500 à 1700	Leitz P.E. 21	150 t/mm	1	$\pm$ 1	H_2O
		CaF_2	2,5	$\pm$ 1	
1700 à 750	Leitz	NaCl	2,5	$\pm$ 1	NH_3
750 à 450	Leitz	KBr	5	$\pm$ 3	1-2-4 trichloro-benzène

Les coefficients d'extinction moléculaire apparents ont été calculés au moyen de la formule :

$$\varepsilon_{(\nu)} = \frac{1}{c\,l} \log_{10} \left(\frac{T}{T_o}\right)_\nu$$

c étant la concentration de l'échantillon en moles par litre,
l la longueur de la cellule en centimètres,
T_o et T les intensités apparentes à la fréquence ν, transmises respectivement par le solvant et la solution.

Les solutions destinées à la spectroscopie infrarouge ont été préparées dans un caisson parfaitement désséché afin d'éviter l'hydrolyse des composés aminosiliciés.

Les solvants que nous avons employés ont été soigneusement redistillés et séchés.

- Le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone ont été placés sur des tamis moléculaires.
- Les éthers oxydes (tétrahydropyranne, éther butylique, dioxanne) ont été distillés sur sodium ou hydrure de Lithium et aluminium.
- Les amines tertiaires (triéthylamine, pyridine) ont été conservées sur potasse et distillées sur hydrure de calcium.
- Nous avons éliminé l'éthanol présent dans le chloroforme par traitement sur tamis moléculaires.

DOSAGES

Nous avons effectué la détermination de la teneur en silicium, azote et chlore des composés étudiés.

Pour doser le silicium, nous avons utilisé la méthode décrite par Bygden : oxydation sulfurique d'un échantillon en présence d'une goutte de mercure puis pesée, après calcination, de la

silice obtenue (103).

Les dosages d'azote ont été réalisé par la méthode de Kjeldahl : minéralisation, filtration de la silice et dosage du sulfate d'ammonium formé (104).

Nous avons employé la méthode Vohlard pour doser le chlore.

La détermination du carbone et de l'hydrogène a été effectuée par le laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S.

POIDS MOLECULAIRES

Les mesures de poids moléculaires ont été effectuées par cryométrie dans le benzène. Constante cryoscopique du benzène : K = 5000.

MATIERES PREMIERES

Chlorosilanes :

Ces produits sont livrés par l'industrie ; nous les avons redistillés soigneusement avant utilisation.

L'hexaméthylsilazane a été distillé avant emploi.

Eb_{760} = 125-127°.

Ce produit est préparé au laboratoire par action de l'ammoniac sur le triméthylchlorosilane selon la méthode préconisée par Sauer (105).

REFRACTION MOLECULAIRE

Ces réfractions moléculaires ont été calculées par la méthode des réfractions de liaisons de Denbigh et Warrick (106) (107)

Liaison	Module cm^3/mole	Liaison	Module cm^3/mole
C - H	1,69	C_{ar}-C_{ar}	2,73
O - H	1,73	N - H	1,81
C - O	1,51	Si - O	1,75
C - Cl	6,53	Si - Cl	7,20
C = O	3,38	Si - H	3,20
C - C aliph.	1,25	Si - C_{al}	2,50
C = C	4,16	Si - C_{ar}	2,56
C - C	6,4	Si - N	2,0
C - N	1,54	Si - Si	5,65
C - Br	9,37		

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Cette technique de séparation a été du plus grand intérêt pour la purification et la caractérisation des produits que nous avons étudiés.

Nous disposions, en chromatographie préparative, d'un appareil Beekmann, Type Megachrom, muni d'un remplissage de colonne Apiezon J. Le gaz vecteur est de l'hélium.

Le chromatographe analytique utilisé est un appareil Parkin-Elmer, modèle "Vapor Fractometer 154 D". Nous nous sommes servis d'un remplissage de colonne Apiezon L, et de l'hélium comme gaz vecteur.

RESUME ET CONCLUSIONS

En résumé, nous avons envisagé au cours de ce travail, la synthèse de mono et diaminosilanes, l'étude de leurs propriétés acides et basiques et avons mis en évidence de nouvelles propriétés réactionnelles des composés siliciés à groupe ≡Si-N=.

L'obtention des aminosilanes primaires a nécessité la préparation de nombreux alkylchlorosilanes. Nous avons vérifié une fois encore, combien ces composés sont difficiles d'accès et les réactions qui permettent de les atteindre mal connues. Nous nous sommes efforcés d'isoler et de caractériser les dérivés halogénés obtenus.

L'ammonolyse des monochlorosilanes nous a permis d'étudier systématiquement les amines R_3SiNH_2.

Par contre, la préparation des diaminosilanes a nécessité la mise au point d'une méthode d'ammonolyse. Nous avons étudié l'influence de la température de réaction, de la dilution et de la nature des substituants organiques sur les conditions d'obtention de ces composés. En effet, il est souvent difficile de synthétiser les monomères diaminés $R_2Si(NH_2)_2$, en évitant les réactions de polycondensation. Nous avons isolé dans deux cas, pour R = butyle et hexyle, le premier terme de la condensation : les diaminosilazanes, composés d'un type jamais décrit jusqu'alors, à notre connaissance.

L'étude approfondie des spectres infrarouges des aminosilanes a permis l'attribution des fréquences de vibrations caractéristiques des groupements aminosiliciés, rendant possible le contrôle de la pureté et de l'évolution de ces composés instables, ainsi que l'analyse des

mélanges de certains d'entre eux.

La réactivité de ces molécules est liée à la présence de leur groupe fonctionnel $\equiv Si-NH_2$. Nous avons tenté de la mettre en évidence en raisonnant sur leurs propriétés acide-base, qui dépendent des substituants organiques liés au silicium. On a vérifié ainsi le rôle de relais joué par l'atome de silicium entre l'azote et les substituants du silicium. Le caractère acide des protons a permis le classement des composés étudiés ; nous avons montré qu'apparemment un seul des hydrogènes du groupe $\equiv Si-NH_2$ participe à la formation d'un complexe avec les solvants basiques.

Enfin, nous avons étudié un nouveau type de réaction avec les fonctions carbonées et montré que les silazanes conduisaient aux nitriles à partir de certains esters confirmant par ce nouvel exemple l'intérêt des réactifs organosiliciés en synthèse organique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E.G. ROCHOW, "An introduction to the chemistry of the Silicones" 2e édition, Wiley, New York, 1951, 36.

(2) E.G. ROCHOW et W.F. GILLIAM, J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 1772.

(3) C. EABORN, Ph. D., Organosilicon Compounds, Butterwaths Scientific Publications, London, 1960, 10.

(4) H. GILMAN et R.N. CLARK, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 1499.

(5) W.H. NEBERGALL et O.H. JOHNSON, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 3472.

(6) S.D. ROSENBERG, J.J. WALBURN, T.D. STANKOVICH, A.E. BALINT et H.E. RAMSDEN, J. Org. chem., 1957, 22, 1200.

(7) H. NORMANT, Bull. Chim. Soc., 1957, 728.

(8) C. EABORN, Ph. D., Organosilicon Compounds, 19.

(9) H. GILMAN et R.N. CLARK, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 1675.

(10) H. GILMAN et G.G. BRANNEN, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 4280.

(11) L.H. SOMMER et N.S. MARANS, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 5135.

(12) C. FRIEDEL et J.M. CRAFTS, Liebigs Ann., 1863, 127, 28, C.R. Acad. Sci., 1863, 56, 590.

(13) J. VALADE et R. CALAS, Bull. Chim. Soc., 1955, 1387.

(14) L.H. SOMMER, E.W. PIETRUSZA et F.C. WHITHMORE, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 188.

(15) R. CALAS et E. FRAINNET, C.R. Acad. Sci., 1956, 243, 595.

(16) J. VALADE et R. CALAS, Bull. Soc. Chim., 1958, 473.

(17) C. EABORN, Organosilicon Compounds, 168.

(18) FRITCH, Thèse 3e Cycle, Bordeaux.

(19) C. EABORN, J. chem. Soc., 1949, 2755.

(20) R. CALAS et J. VALADE, Bull. Soc. Chim., 1958, 1314.

(21) M. BIENSAN, Thèse 3e Cycle, Bordeaux, 1959.

(22) R. CALAS, J. VALADE et J.C. MILEO, C.R. Acad. Sci. Paris, 1959, 249, 1769.
(23) R. CALAS, Conférence Société Chimique, décembre 1964.
(24) C. EABORN, Organosilicon Compounds, 170.
(25) R.N. LEWIS, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 717.
(25) bis G. CHAMPETIER, Y. ETIENNE et R. KULLMAN, C.R., 1952, 234, 1985.
(26) M.F. SHOSTAKOVSKII ch Kh, I. KONDRAT'EV, Izvert. Akad, Nank USSR Otdel Khim. Nank 1957, 319, chem. Abstr. 1957, 51, 14652.
(27) FRITCH, Thèse 3e Cycle, Bordeaux, 1960 .
(28) L.J. TYLER, L.H. SOMMER et F.C. WHITMORE, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 2876.
(29) M.C. HARVEY, W.H. NEBERGALL et J.S. PEAKE, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2762.
(30) J. VALADE et F. METRAS, C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 1582-4.
(31) H. GILMAN et R.J. CLARK, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 1499.
(32) Organic Reactions, volume 6, 352.
(33) R. FESSENDEN et J.S. FESSENDEN, chem. Rev., 1961, 61, 361.
(34) B.N. DOLGOV, N.P. KHARITONOV et M.G. VOLONKOV, Chem. Abstr., 1955, 49, 5272.
(35) H. GILMAN, B. HOFFERTH, H.W. MELVIN et G.E. DUNN, J; amer. chem. Soc., 1950, 72, 5767.
(36) R. FESSENDEN, Chem. Rev., 1961, 61, 373.
(37) U. WANNAGAT et NIEDERPRUM, Z. Anorg. Allg. Chem., 1961, 308, 337.
(38) E.G. ROCHOW, Colloques Internationaux du C.N.R.S. sur les dérivé organométalliques, 1963, p. 18.
(39) E.W. ABEL et D.A. ARMITAGE, J. amer. chem. Soc., 1964, 3122.
(40) D.L. BAILEY, L.H. SOMMER et F.C. WHITMORE, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 435.
(41) C. EABORN, chap. 11, p. 339.
(42) E.A.V. EBSWORTH, Volatile Silicon Compounds, Pergamon Press 1963, chap. 5.
(43) E. LARSSON et L. BJELLERUP, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 995
(44) C. EABORN, chap. 8 et 11.
L.H. SOMMER, R.M. MURCH et F.A. MITCH, J. amer. chem. Soc. 1954, 76, 1619-21.
(45) L.H. SOMMER et J. TYLER, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 1030.
(46) C.S. MINER et L. BJELLERUP, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 995
(47) E. LARSSON et L. BJELLERUP, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 995
(48) A. BYGDEN, Diss. Uppsala, 1916.
(49) D. HURD et W.A. YARNALL, J; amer. chem. Soc., 1949, 71, 755-6.
(50) H. GILMAN et R.N. CLARK, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 1499.

(51) A.D. PETROV et E.A. CERNYSEV, C.A. 1953, 8010.
(52) D. HURD et W.A. YARNALL, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 755-6.
(53) A.D. PETROV, C.A. 1953, 8010.
(54) K.W. PALMER et F.S. KIPPING, J. amer. chem. Soc., 1930, 1028-38.
(55) G. MARTIN et F.S. KIPPING, J. amer. chem. Soc. 1909, 95, 302-14.
(56) G. VORONKOV, N.G. ROMANOVA et L.G. SMIRNOVA, C.A. 1958, 52, 13615.
(57) L.W. BREED et L. ELLIOTT, J. amer. chem. Soc., 1964, 1622.
(59) D.L. BAILEY, L.H. SOMMER et F.C. WHITMORE, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 435.
(60) E. LARSSON et R.E.J. MARIN, Acta. chem. Scand., 1951, 5, 1173.
(61) E. LARSSON, Kg Fysiograph. Sällskap Lund Förh 28, 1, 1958. C.A. 1959, 53, 21622.
(62) M. BIENSAN, Thèse 3e Cycle Bordeaux, 1959.
(63) L.H. SIMONS et als, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 1881-4.
(64) P.D. GEORGE, L.H. SOMMER, F.C. WHITMORE J. amer. chem. Soc. 1955, 77, 6647-9, et L. TIGANIK, Sweden 1954, 145, 290.
(65) A.D. PETROV et E.A. CERNYSEV, Doklady Akad Nauk SSSR, 1952, 286, 737-40.
(66) E.G. ROCHOW et W.F. GILLIAM, J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 1772-4.
(67) A. MARCHAND, M.T. FOREL, F. METRAS et J. VALADE, Journal de Chimie Physique, 1964, 61, 343.
(68) S. SUJISHI et W. WITZ, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4631.
(69) EBSWORTH et EMELEUS, J. amer. chem. Soc., 1958, 2150.
(70) A.W. JARVIE et D. LEWIS, J. amer. chem. Soc., 1963, 1073.
(71) S.W. JARVIE et D. LEWIS, J. amer. chem. Soc., 1963, 4758.
(72) E.A. CUTMORE et H.E. HALLAM, Trans. Faraday Soc. 1962, 58, 401.
(73) L.T. BELLAMY, H.E. HALLAM et R.L. WILLIAMS, Trans Faraday Soc., 1958, 54, 1120.
(74) E.W. ABEL, D.A. ARMITAGE et G.R. WILLEY, Trans. Faraday Soc., 1964, 1257.
(75) Pham VAN HUONG, Thèse Sciences Bordeaux, 1963.
(77) M.L. JOSIEN, Pure and app. chem., 1962, 4, 33 à 60.
(76) J. LAURENSAN, Annales de Chimie, 1964, 9, p. 213 à 227.
(78) PINEAU, Thèse Sciences Bordeaux, 1961.
(79) SAUMAGNE, Thèse Sciences Bordeaux, 1961.
(80) R. WEST et R.H. BANEY, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 6145.
(81) R.H. BANEY, K.J. LAKE, R. WEST et L.S. Whatley, Chemistry and industry, 1959, 1129-30.
(82) J. LAURENSAN, Thèse 3e Cycle, Bordeaux, 1963.
(83) J. LASCOMBE, Thèse Sciences, Bordeaux, 1960.
(84) A. MARCHAND, M.T.FOREL et J. VALADE, C.R. Acad. Sc. Paris 1963, 257, 3870-73.
(85) L.T. BELLAMY et R.L. WILLIAMS, Spectrochim. Acta. 1957, 9, 342.

(86) A. LAFAIX et M.L. JOSIEN, 1965, sous presse.
(87) E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS, Molecular Vibrations, MC Graw-Hill comp. Inc., New-York, 1955.
(88) Pham VAN HUONG, Thèse 3e Cycle, Bordeaux.
(89) J. PLAZANET, A. MARCHAND et J. VALADE, Bull. Soc. Chim. 1964, p.1723.
(90) J.F. STEWART, J. chem. phys., 1959, 30, 1259.
(91) R. WEST, L.S. WHATLEY et K.J. LAKE, J. amer. chem. Soc. 1961, 83, 761.
(92) K.A. ANDRIANOV, S.A. GOLUBTSOV et E.A. SEMENOVA, Izvest. Akad Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk, 1948, 47, Chem. Abstr. 1958, 52, 11734.
(93) S.H. LANGER, S.CONNEL et J. WENDER, J. Org. Chem. 1958, 23,5
(94) A.P. KRESHKOV, L.V. MYSHLYAEVA et L.M. KHANANASHVILI, C.A. 1959, 53, 2074.
(95) S.H. LANGER, R.A. FRIEDEL et I. WENDER, J. Org.Chem. 1957,2
(96) J.F. RALPH et D.C. MARVIN, J. Org. Chem., 1964, 29, 1607.
(97) J. BOUCHILLOUX, Thèse 3e Cycle, Bordeaux, 1964.
(98) M. GOEHRING et G. WUNSCH, Chem. Ber., 1960, 93, 126.
(99) C. EABORN, Organosilicon Compounds, chap. 11.
(100) C. KRUGER, E. ROCHOW et U. WANNAGAT, Chem. Ber., 1963, 8, 2
(101) R. CALAS, N. DUFFAUT, J.P. DUPIN et VERGNOLLE, Bull. Soc. Chim., 1963, 10, 2007.
(102) R. CALAS, N. DUFFAUT, J.P. DUPIN et VERGNOLLE, Bull. Soc. Chim., 1964, 3, 449.
(103) A. BYGDEN "Silizium als vertreter des kohlenstoffs organischer verbindungen", 74, Uppsala, 1916.
(104) PESEZ et POIRIER, Méthodes et réactions de l'analyse organique, 1952, 1, 114-121.
(105) R. SAUER, J. amer. chem. Soc., 1944, 66, 1707-10.
(106) DENBIGH, Trans Faraday Soc. 1940 36, 936
(107) E.L. WARRICH, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 2455.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

Première Partie : ORGANOCHLOROSILANES

Pages

Chapitre I : Rappel des méthodes de préparation des organochlorosilanes 19

I - Introduction d'un groupement organique dans une molécule contenant une liaison silicium-halogène 19
1°) Au moyen de réactifs organométalliques 19
2°) Addition des hydrogénohalogénosilanes aux oléfines 21

II - Halogénation d'une molécule organosiliciée 21
1°) Chloration de Si-H 21
2°) Action des halogénures d'acyle sur les alcoxysilanes 22
3°) Coupure des disilanes 23

Chapitre II : Préparation d'organochlorosilanes 25

I - Méthodes de synthèse utilisées 25
1°) Action des composés organométalliques sur les liaisons Si-Cl 25
2°) Fixation du trichlorosilane sur les oléfines 29
3°) Chloration de trialkylsilanes 29

II - Partie expérimentale 29
1°) Préparation des alkyltrichlorosilanes 29
2°) Préparation des dérivés du type R_2SiCl_2 et R_2SiHCl 31
3°) Préparation des chlorosilanes R_3SiCl 33

Deuxième Partie : AMINOSILANES

Chapitre I : Méthodes de création de la liaison Si-N 37

Ammonolyse des chlorosilanes 38

1°) Ammonolyse par les dérivés métalliques des amines 38

2°) Ammonolyse par l'ammoniac et les amines 39

Chapitre II : Etude de l'ammonolyse des mono et dichlorosilanes 41

I - Ammonolyse des monochlorosilanes 41

II - Ammonolyse des dichlorosilanes 45

1°) Etude des diaminosilanes 45

2°) Etude des diaminosilazanes 48

Partie Expérimentale 50

1°) Diaminosilanes 50

2°) Diaminosilazanes 51

Troisième Partie : ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DE COMPOSES A LIAISON Si-N : SILAZANES ET AMINOSILANES.

Chapitre I : Attribution des fréquences infrarouges caractéristiques des aminosilanes : Application à l'étude de leur stabilité 59

I - Fréquences infrarouges caractéristiques des silazanes, amino- et diaminosilanes 59

1°) Silazanes 59

2°) Amino et diaminosilanes primaires 60

II - Etude par spectroscopie infrarouge de la stabilité des amino et diaminosilanes 65

1°) Passage du diphénylaminosilane $(C_6H_5)_2SiHNH_2$ au silazane correspondant 65

2°) Etude de l'évolution du diphényldiaminosilane $(C_6H_5)_2Si(NH_2)_2$ 72

Chapitre II : Etude des propriétés acide-base des amino-silanes 77

I - Etude théorique 79
1°) Association moléculaire 79
2°) Autoassociation 80
3°) Exposé de la méthode 80

II - Etude expérimentale 81
A - Spectres des aminosilanes dans les solvants accepteurs de protons 81
1°) Cas du triéthylaminosilane 81
2°) Généralisation 85
B - Spectres des aminosilanes dans un solvant donneur de protons 98

III - Discussion des résultats 102
A - Cas des solvants accepteurs de protons 102
1°) Mise en évidence d'un complexe de type 1-1 102
2°) Comparaison des différents aminosilanes 106

Quatrième Partie . REACTIVITE DES AMINOSILANES

Chapitre I. 119

I - Composés oxygénés 119
1°) L'eau 119
2°) Les alcools et les phénols 119
3°) Les acides organiques 120

II - Composés azotés 120

III - Réaction avec les hydracides et les acides de Lewis 121

Chapitre II : Etude de réactions nouvelles des aminosilanes dans le cas particulier des silazanes 123

Action de l'hexaméthylsilazane sur les esters et lactones 123
1°) Action sur le benzoate de méthyle 124
2°) Cas des lactones 126

Partie Expérimentale 127
A - Action de l'hexaméthylsilazane sur le benzoate de méthyle 127
1°) Essai à pression atmosphérique 127
2°) Essais à l'autoclave 127

B - Action de l'hexaméthylsilazane sur les lactones 130
Cas de la valérolactone 130
Cas de la butyrolactone 131

Conclusion.

Appendice 133

Spectrographie infrarouge 133

Dosages 134

Poids moléculaires 135

Matières Premières 135
Chlorosilanes 135
L'hexaméthylsilazane 135

Réfraction Moléculaire 135

Chromatographie en phase gazeuse 136

RESUME ET CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE

DEUXIEME THESE

ETUDE DES COMPLEXES DONNEUR -ACCEPTEUR DES HALOGENURES DE LA COLONNE IV.

Vu et approuvé

Bordeaux, le mai 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le mai 1965

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN